

博士論文

ピリミジル基とパラジウムの配位結合を利用した
高周期14族元素(Si、Ge)架橋自己集合型多面体超分子
の合成、構造と機能

Preparation, structure and function of heavier group 14
elements(Si, Ge)-bridged self-assembled polyhedral
supramolecules from pyrimidine derivatives and
palladium ions.

学習院大学大学院自然科学研究科化学専攻

三 浦 淑 行

博士論文

**ピリミジル基とパラジウムの配位結合を利用した高
周期 14 族元素 (Si、Ge) 架橋自己集合型多面体超分子
の合成、構造と機能**

**Preparation, structure and function of heavier group 14
elements(Si, Ge)-bridged self-assembled polyhedral
supramolecules from pyrimidine derivatives and
palladium ions.**

学習院大学大学院自然科学研究科化学専攻

三浦淑行

目次

第 1 章 序論	p. 1
参考文献	p. 6
第 2 章 ピリミジル基とパラジウムの配位結合を利用した高周期 14 族元素(Si、Ge)架橋自己集合型多面体超分子の合成、構造	
序	p. 9
結果と考察	p. 12
実験項	p. 25
参考文献	p. 167
第 3 章 ピリミジル基とパラジウムの配位結合を利用した高周期 14 族元素(Si、Ge)架橋自己集合型多面体超分子の機能	
序	p. 169
結果と考察	p. 170
実験項	p. 177
参考文献	p. 181

第 1 章

序論

現在、分子化学の次に位置する超分子化学が目覚しい発展をみせている。このことは超分子、自己集合などの超分子化学のキーワードが先導的な国際論文誌の表題に頻出することからも明らかである。超分子化学誕生の直接の契機は、1987年ノーベル化学賞に輝く、C. J. Pedersen、D. J. Cram、J. -M. Lehn ら 3 名による業績“高い選択性で構造特異的な反応を起こす分子の合成”であった。彼らはアルカリ金属イオンと選択的に結合するクラウンエーテル¹⁾やクリプタンド²⁾とよばれる分子(図 1-1)の合成に成功し、これらの研究展開の過程において 1978 年に Lehn は化学の新分野として、非共有結合性の分子間相互作用を基礎に分子集合体を論じる超分子化学(supramolecular chemistry)を提唱した。³⁾ 超分子化学は、これまでの共有結合に基礎をおく分子化学に比べ、より高い構造的性と機能性をもつ物質系を対象とした化学である。そして超分子とは、複数の分子または原子が弱い非共有結合性の分子間力によって会合し、その化学特性は個々の分子の持つ特性の単なる足し合わせではなく、高秩序の分子集合体系全体で独自の新しい特性を持つもの、つまり"分子を超える分子"と定義できる。

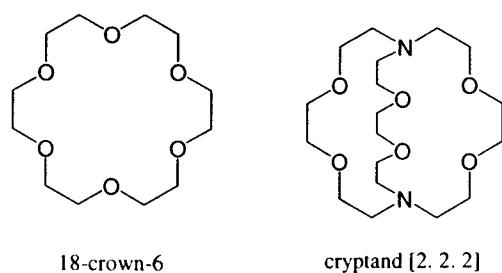
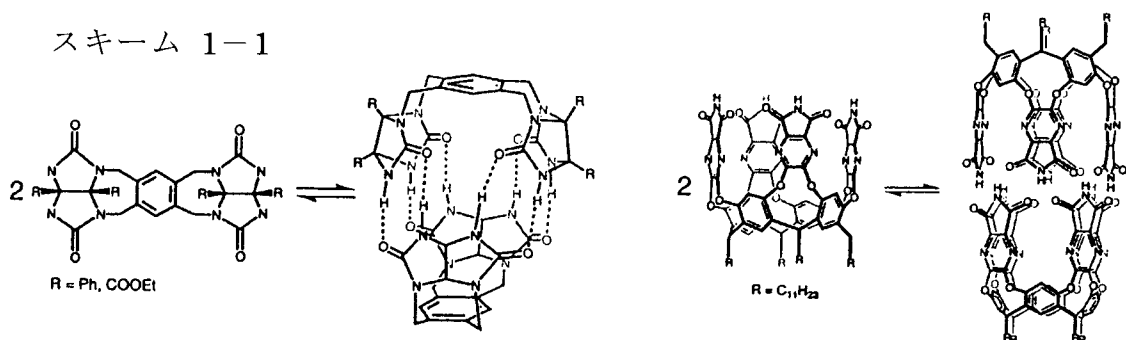


図 1 - 1. Crown ether and cryptand

超分子の概念が存在する前にも分子錯体など分子集合体の概念は存在したが、新しい化学種として超分子を捉えることで、より深く物質の性質を理

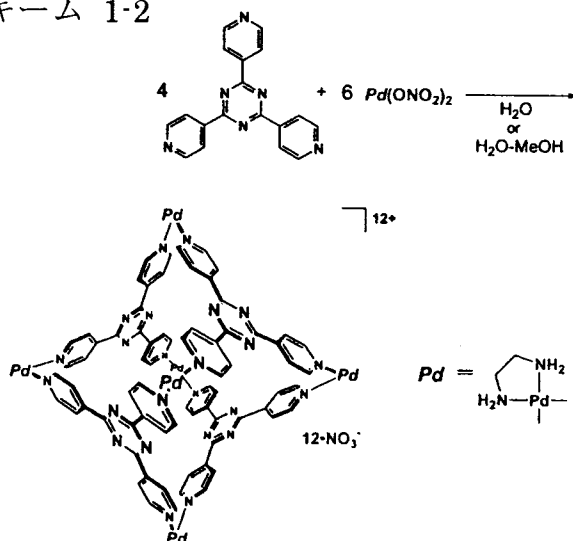
解することが可能となった。超分子はいわゆる分子に比べ、より高い独自の構造型を有し、それに伴う機能の発現が期待できる。そして目的とする機能を発揮する超分子の構築には、機能発現に必要な構造秩序を与えるための新たな分子構築手法が必要となった。その構築手法として、生体構造を形成する仕組みの一つであり生物の分野でよく知られた現象である自己集合が注目された。自己集合とは分子等が自発的に集まって、ある特定の構造を形成することである。その例として、2本のペプチド鎖が非共有結合性の相互作用である水素結合によって集まり、秩序だった二重らせん構造を形成しているDNAがある。⁴⁾この自己集合を物質構築の手法として用いたことで超分子化学は更なる展開をみせた。これまでの有機合成的な手法では非常に合成の困難であったカテナン⁵⁾やロタキサン⁶⁾のようなトポロジカルな構造を持つ化合物ですら、非共有結合性の相互作用を示す部位を分子に適切に配置し、その分子を自己集合させる手法で瞬時かつ定量的に合成することが可能となった。この自己集合を利用して構築された超分子の中で構造的に興味深いものの一つに空孔(キャビティ)を有する超分子がある。それは空孔を有する超分子が生体内で行われている事象、タンパクなどで見られる外部より孤立した空間内での特異的な物質変換や物性転換を、人工的に再現するのみならず、それを越えるようなシステム構築の可能性を秘めた系だからである。そして自己集合を利用して空孔を有する超分子を合成する際にまず着目された非共有結合性相互作用はDNAと同じ多点水素結合である。J. Rebek, Jr.らは、この多点水素結合を用い巧みな分子設計によりテニスボール型⁷⁾やシリンドラー型⁸⁾の中空構造超分子が定量的に生成することを見出した(スキーム 1-1)。これは方向性を与えた水素結合部位を複数個分子に配置することで2分子ないしはそれ以上の分子が自発的に安定なカプセル状の構造へと

スキーム 1-1



収束するものである。こうした水素結合による人工の集合体は通常、非水系有機溶媒中でのみ安定という弱点があったが、最近アルコールと水の混合溶媒中でも安定な水素結合によるカプセル状分子も報告された。⁹⁾ つぎに自己集合の駆動力として注目された非共有結合性の相互作用は金属と有機分子間の配位結合である。配位結合は水素結合に比べて結合がより安定であり、金属に配位する有機分子の数とその方向が金属の種類および酸化数により、ほぼ明確に決まる等の利点を有している。この配位結合を利用した系は藤田誠や P. J. Stang らのグループが盛んに研究を行っている。特に藤田らは、正三角形の3つの頂点に配位部位を有する 2,4,6-トリス(4-ピリジル)トリア

スキーム 1-2



ジン 4 分子と二つの配位部位が直角の位置関係を有するパラジウム錯体 6 分子を自己集合させて定量的に八面体構造を有する超分子を合成し(スキーム 1-2)¹⁰⁾、その空孔を利用したゲストの包接、¹¹⁾触媒反応の加速¹²⁾などの機能性を報告している。しかしながら、これまでに自己集合の駆動力に配位結合を利用しナノメートルスケールで構造制御された超分子の骨格に、炭素と同族であるケイ素やゲルマニウムなどの高周期 14 族元素が導入された報告例はケイ素の場合ではほんの数例、^{13,14)}ゲルマニウムに至っては皆無であった。しかもその僅かな報告例でさえも、既知の炭素系超分子骨格の一部をケイ素で置き換えた単なる炭素のアナロジーに過ぎなかった。

本研究は高周期 14 族元素の持つ炭素とは異なる主に四つの性質(1: より大きな原子半径、2: 電氣的に陽性、3: 置換基導入が容易、4: 原子価の拡張が可能)に着目し積極的に利用することで、金属元素に対する配位結合を自己集合の駆動力とした自己集合型超分子化学に含高周期 14 族元素自己集合型超分子化学という新たな領域を開拓するものである。

本博士論文の構成は以下の通りである。第 1 章においては、超分子化学の成り立ち、自己集合の応用、空孔を有する超分子の有用性についての概略を示した。第 2 章では高周期 14 族元素としてケイ素またはゲルマニウムを用いた多面体超分子の合成とその構造に加え、置換基の立体障害が超分子形成に与える影響について記した。第 3 章には合成した多面体超分子の持つ機能、包接能や触媒能について検討した結果を述べた。

参考文献

- 1) C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 7017(1967).
- 2) B. Dietrich, J. -M. Lehn and J. P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.*, **1969**, 2885.
- 3) J. -M. Lehn, *Pure Appl. Chem.*, **50**, 871 (1978); *Acc. Chem. Res.*, **11**, 49 (1978)
- 4) J. D. WATSON and F. H. CRICK, *Cold Spring Harbor symposia on quantitative biology*, **18**, 123-31(1953).
- 5) C. O. Dietrich-Buchecker, J. -P. Sauvage and J. -M. Kern, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 3043(1984).
- 6) R. A. Bissel, E. Cordova, A. Kaifer, and J. F. Stoddart, *Nature*, **369**, 133 (1994).
- 7) T. Szabo, G. Hilmersson, and J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 6193 (1998).
- 8) T. Heinz, D. M. Rudkevich, and J. Rebek, Jr., *Nature*, **394**, 764 (1998).
- 9) R. Zadmand, T. Schrader, T. Grawe, and A. Kraft, *Org. Lett.*, **4**, 1687 (2002).
- 1 0) M. Fujita, D. Oguro, M. Miyazawa, H. Hiroko, K. Yamaguchi, and K. Ogura, *Nature*, **378**, 469 (1995).
- 1 1) S. Tashiro, M. Tominaga, M. Kawano, B. Therrien, T. Ozeki, and M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 4546(2005).
- 1 2) H. Ito, T. Kusukawa, and M. Fujita, *Chem. Lett.*, **2000**, 598.
- 1 3) M. Schmitz, S. Leininger, J. Fan, A. M. Arif, and J. Stang, *Organometallics*, **18**, 4817 (1999).

1 4) Y. K. Kryshenko, S. R. Seidel, D. C. Muddiman, A. I. Nepomuceno,
and P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 9647(2003).

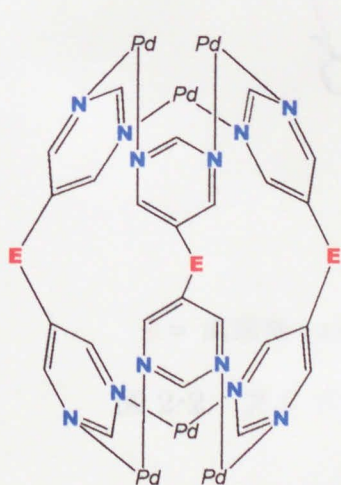
第2章

ピリミジル基とパラジウムの配位結合を利用した

高周期 14 族元素 (Si、Ge) 架橋自己集合型多面体超分子の合成、構造

序

金属元素に対する配位結合を自己集合の駆動力とした骨格に高周期 14 族元素を含む超分子を設計する上で金属元素、配位能を示す置換基の選択は重要な問題である。本研究では、自己集合を利用した超分子形成で配位能を示す置換基としてよく用いられるピリジル基^{1,4)}に比べて研究例の少ないピリミジル基^{5,6)}を選択し、金属元素にはアミン錯体が安定で平面正方四配位性のパラジウムを選択した。また、パラジウムはエチレンジアミンを配位させることで2つの配位可能部位が直角の位置関係を持つ錯体を用いることにした。二つの配位部位を持つピリミジンとエチレンジアミンの配位したパラジウム錯体で空孔を有し骨格に高周期 14 族元素を含むシンプルな基本構造として六面体型(図 2-1)を設計した。六面体型は3個のピリミジル基を3個のパラジウムで架橋したボウル状構造を高周期 14 族元素で架橋した六面体構造で、分子模型を用いた計算により、その内部空間は約 100 \AA^3 と予想される。この六面体型超分子は約 100 \AA^3 と内部



E = 高周期 14 族元素

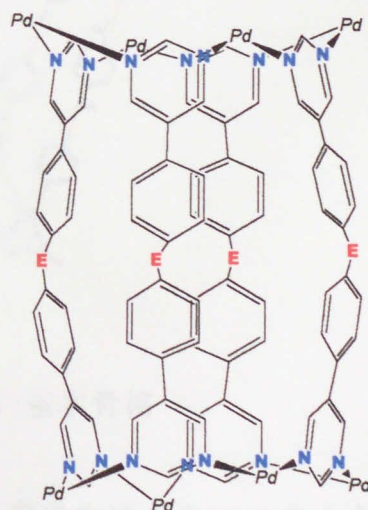
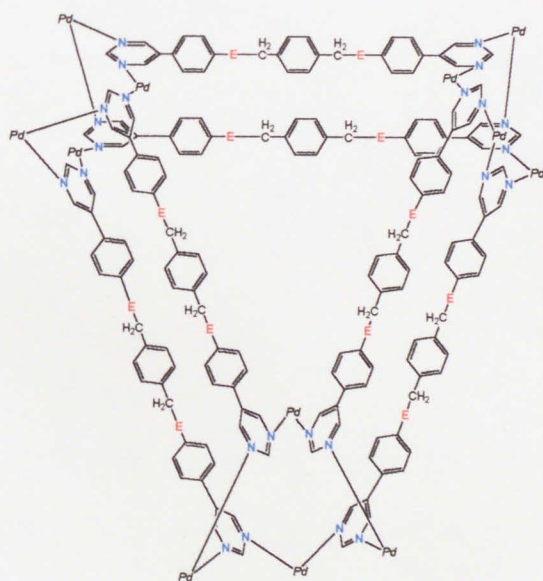


図 2-1. 六面体型、八面体型超分子の基本骨格

空間が狭いため、超分子の内部空間を生かした機能性はあまり期待できない。そこで内部空間の拡張を目指し、六面体型の高周期 14 族元素-ピリミジン間にフェニレンを挿入、さらに配位子を一つ追加した構造の八面体型(図 2・1)を設計した。分子模型を用いた計算により、その内部空間は約 900 \AA^3 と予想される。そして空孔の拡張に加え、空間そのものの形を六面体型や八面体型に比べ大きく変化させたプリズム型(図 2・2)を設計した。プリズム型はピリミジルフェニル基とベンジル炭素を高周期 14 族元素で連結した配位子 6 個とパラジウム 12 個からなる三角柱のプリズム型で分子模型を用いた計算により、その内部空間は約 2500 \AA^3 と予想される。この 3 種の基本構造は炭素の系でも報告されていない全く新しいものである。



E = 高周期 14 族元素

図 2・2. プリズム型超分子の基本骨格

本章では高周期 14 族元素としてケイ素またはゲルマニウムを用いた六面体型、八面体型およびプリズム型超分子の合成とその構造に加え、六面

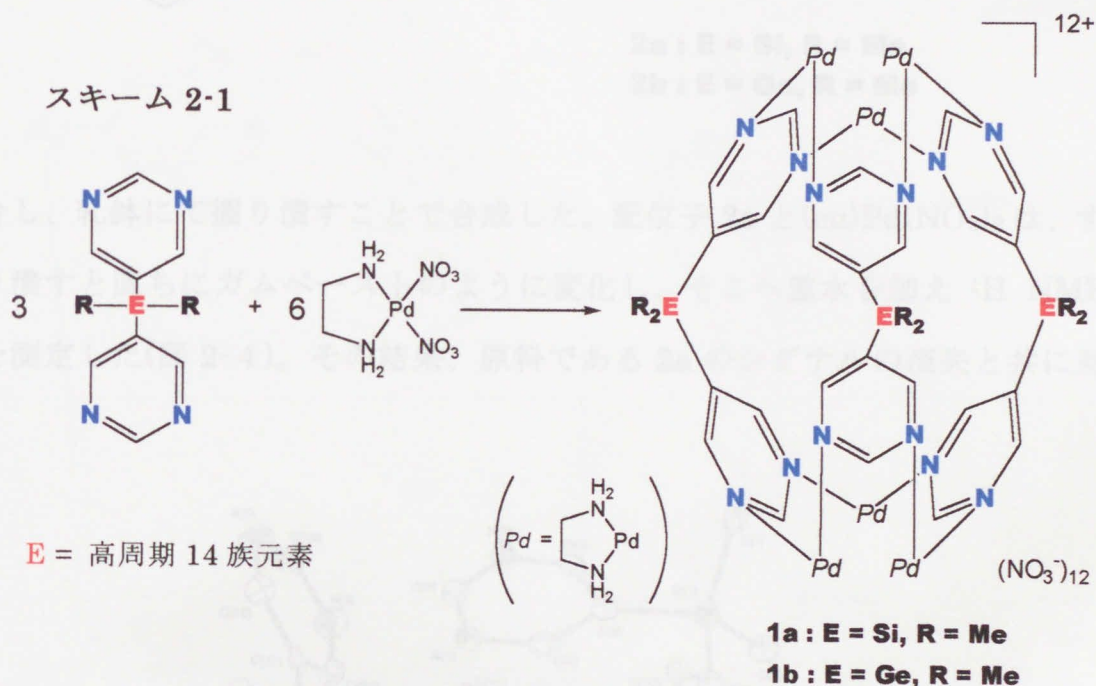
体型と八面体型超分子で置換基の立体障害が超分子形成に与える影響について報告する。

結果と考察

先に設計した 3 種類の構造の超分子、六面体型、八面体型およびプリズム型が設計どおりに生成するのを確認するため、それぞれの構造で高周期 14 族元素上の置換基をメチル基とした最もシンプルな形での合成を行った。

六面体型超分子の合成

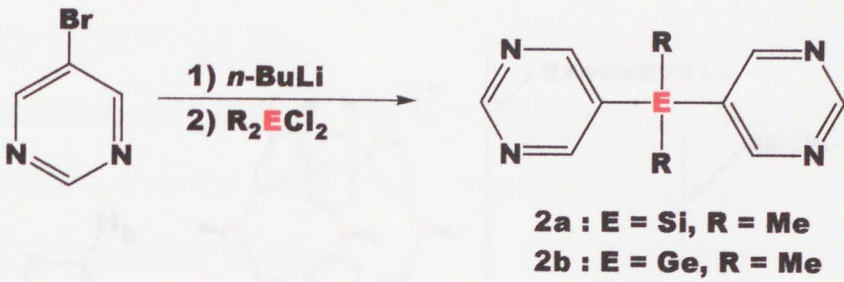
スキーム 2-1



六面体型超分子の合成スキームを下記に示した(スキーム 2-1)。まず、メチル置換六面体型超分子トリス $[\mu_4\text{-ジメチルビス(5-ピリミジル)シラン}] \cdot 1:2:4:5\kappa^4\text{N, N', N'', N'''}; 2:3:5:6\kappa^4\text{N, N', N'', N'''}; 3:1:6:4\kappa^4\text{N, N', N'', N''}]; \cdot \text{hexahedro} \cdot$ ヘキサキス[(エチレンジアミン $\cdot\kappa^2\text{N, N'}$)パラジウム(II)]十二(硝酸塩) **1a** の原料である新規配位子ジメチルビス(5-ピリミジル)シラン **2a** を合成した(スキーム 2-2)。配位子 **2a** は各種 NMR、元素分析により同定し、その構造は単結晶 X 線結晶構造解析にて明らかにした(図 2-3)。六面体型超

分子 **1a** は、配位子 **2a** の淡黄色結晶と(エチレンジアミン)ジニトラトパラジウム(II)錯体(以下(en)Pd(NO₃)₂ と略した)の黄色結晶を 3 : 9 のモル比で混

スキーム 2-2



合し、乳鉢にて搗り潰すことで合成した。配位子 **2a** と(en)Pd(NO₃)₂ は、すり潰すと直ちにガムペーストのように変化し、そこへ重水を加え ¹H NMR を測定した(図 2-4)。その結果、原料である **2a** のシグナルの消失と共に対

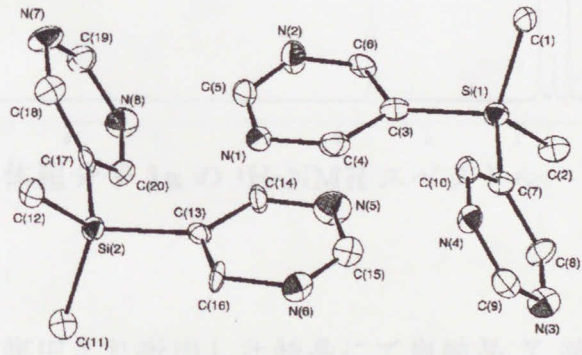


図 2-3. ORTEP drawing of **2a**. Ellipsoids are drawn at 50% probability. The hydrogen atoms are omitted for clarity.

称性の良い **1a** の生成を支持する新たなシグナルを観測した。0.70 ppm にケイ素上のメチル基、2.78 ppm にパラジウムに配位しているエチレンジアミンのエチレン部分、9.15 ppm と 10.21 ppm にピリミジル基、そして 2.4

ppm は過剰に用いたパラジウム錯体、4.6 ppm は重水中の残留プロトンと
 帰属した。コールドスプレー質量分析(以下 CSI-MS と略した)で($1\mathbf{a}^{2+} - 2 \times$
 NO_3)/2 に対応する 1134 amu のシグナルを観測した。そして最終的にその

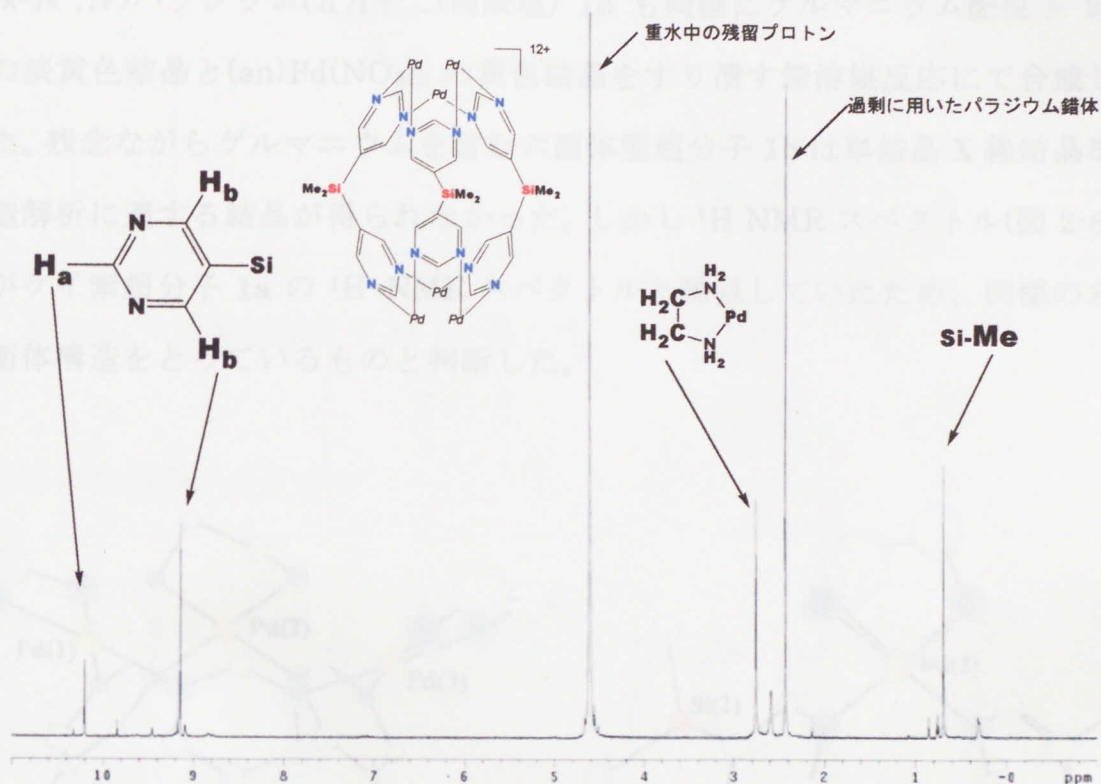


図 2-4. 六面体超分子 $1\mathbf{a}$ の ^1H -NMR スペクトル

構造は、重水溶媒中より析出した結晶にて単結晶 X 線結晶構造解析を行う
 ことで決定した。その ORTEP 図は図 2-5 に示した。その構造は設計通りの
 3 個のピリミジル基を 3 個のパラジウムで架橋したボウル状構造 2 つを高周
 期 1 4 族元素であるケイ素で架橋した六面体構造、結晶系は triclinic、空間
 群は $P\bar{1}$ であった。そして六面体型超分子 $1\mathbf{a}$ 一分子に対してして十二分子
 存在する対アニオンである硝酸陰イオンのうち少なくとも一つが $1\mathbf{a}$ の内部

空間に取り込まれていることもわかった。また、**1a** のケイ素原子をゲルマニウムに置き換えた構造の六面体型超分子トリス $[\mu_4\text{-ジメチルビス(5-ピリミジル)ゲルマン-1:2:4:5}\kappa^4N,N',N'',N''']$; $2:3:5:6\kappa^4N,N',N'',N'''$; $3:1:6:4\kappa^4N,N',N'',N'''$; $\cdot \text{hexahedro} \cdot$ ヘキサキス[(エチレンジアミン $\cdot\kappa^2N,N$)パラジウム(II)]十二(硝酸塩) **1b** も同様にゲルマニウム配位子 **2b** の淡黄色結晶と(en)Pd(NO₃)₂ の黄色結晶をすり潰す無溶媒反応にて合成した。残念ながらゲルマニウムを含む六面体型超分子 **1b** は単結晶 X 線結晶構造解析に適する結晶が得られなかった。しかし ¹H NMR スペクトル(図 2-6) がケイ素超分子 **1a** の ¹H NMR スペクトルと酷似していたため、同様の六面体構造をとっているものと判断した。

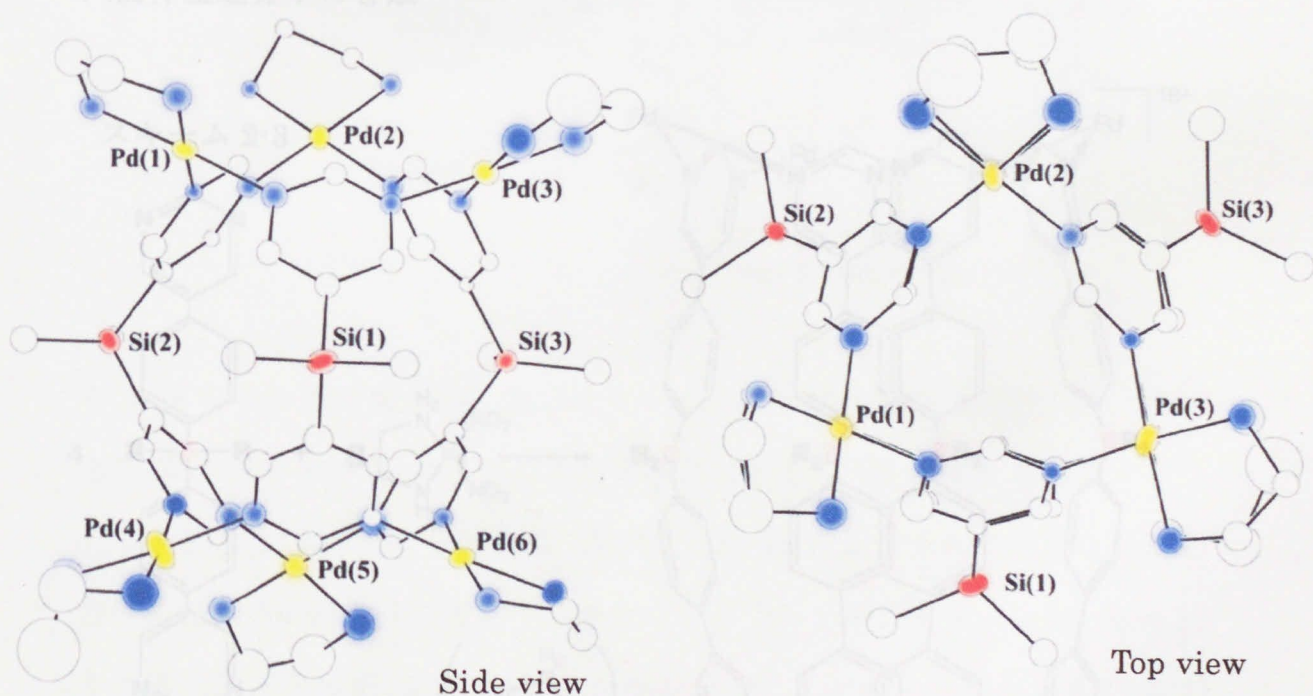


図 2-5. ORTEP drawing of **1a**. Ellipsoids are drawn at 30% probability. The hydrogen atoms and counter anions are omitted for clarity.

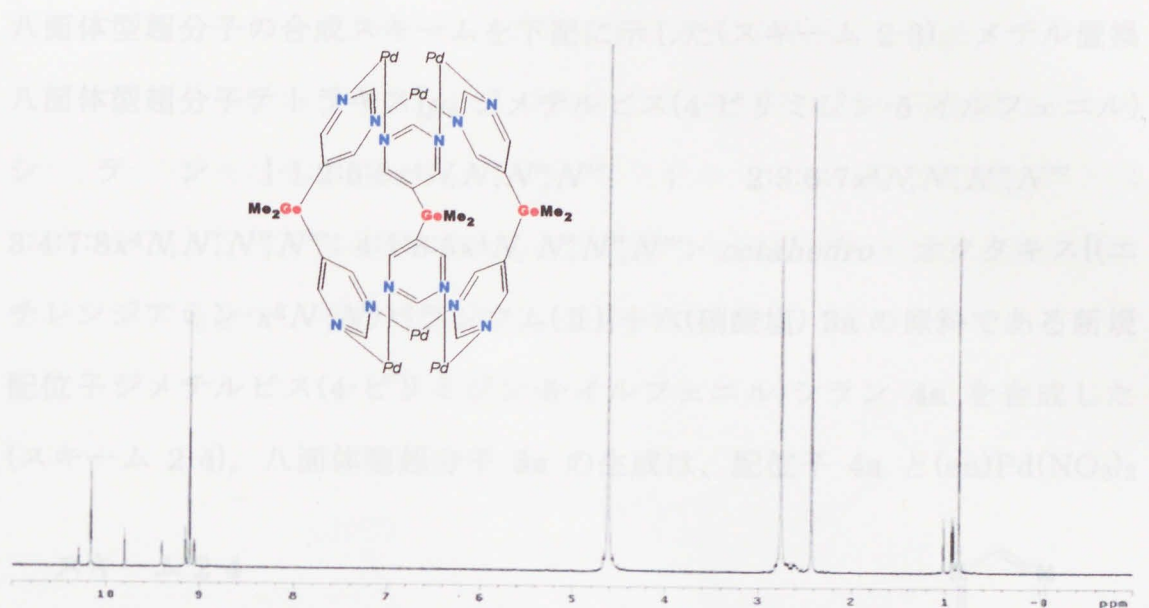
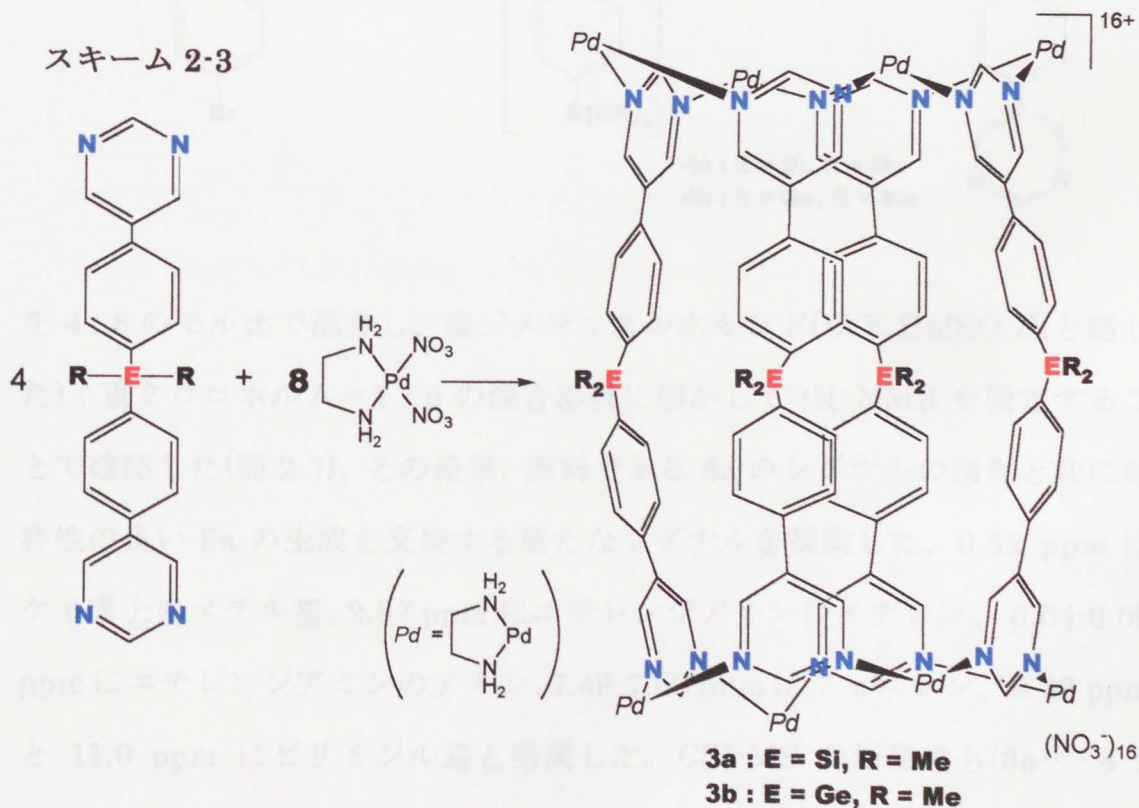


図 2-6. 六面体型超分子 **1b** の ^1H NMR スペクトル

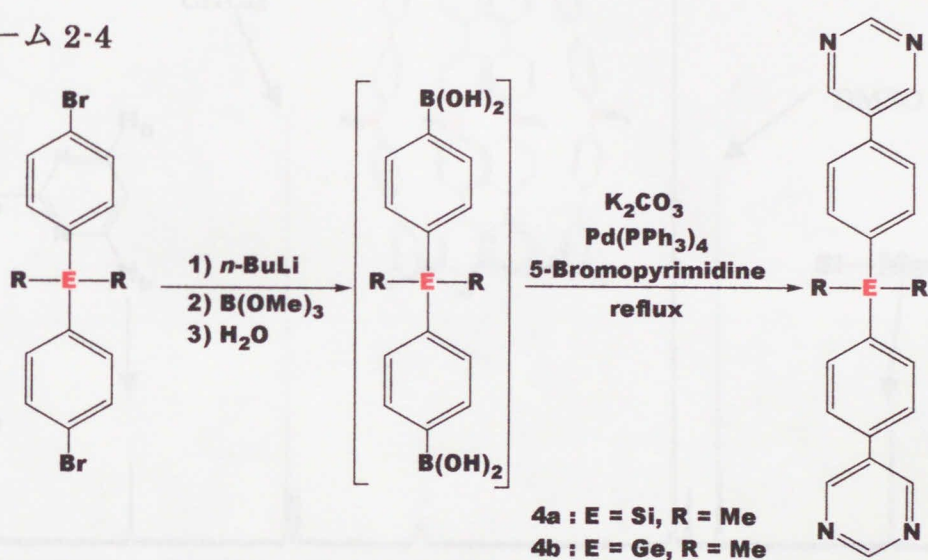
八面体型超分子の合成

スキーム 2-3



八面体型超分子の合成スキームを下記に示した(スキーム 2-3)。メチル置換八面体型超分子テトラキス[μ_4 -ジメチルビス(4-ピリミジン-5-イルフェニル)シラン]・1:2:5:6 κ^4N,N',N'',N''' ; 2:3:6:7 κ^4N,N',N'',N''' ; 3:4:7:8 κ^4N,N',N'',N''' ; 4:1:8:5 κ^4N,N',N'',N''' ; *octahedro*・オクタキス[(エチレンジアミン・ κ^2N,N')パラジウム(II)]十六(硝酸塩) **3a** の原料である新規配位子ジメチルビス(4-ピリミジン-5-イルフェニル)シラン **4a** を合成した(スキーム 2-4)。八面体型超分子 **3a** の生成は、配位子 **4a** と(en)Pd(NO₃)₂

スキーム 2-4



を 4 : 8 のモル比で混合し、重ジメチルスルホキシド(以下 DMSO-*d*₆と略した) : 重クロロホルム = 1 : 2 の混合溶媒に溶かして ¹H NMR を測定することで確認した(図 2-7)。その結果、原料である **4a** のシグナルの消失と共に対称性の良い **3a** の生成を支持する新たなシグナルを観測した。0.52 ppm にケイ素上のメチル基、2.87 ppm にエチレンジアミンのメチレン、6.04-6.09 ppm にエチレンジアミンのアミン、7.48-7.60 ppm にフェニレン、9.43 ppm と 11.0 ppm にピリミジル基と帰属した。ESI-MS の結果でも(**3a**⁴⁺ - 4 x NO₃)/4 に対応する 3798 amu のシグナルを観測した。そして最終的にその

構造は、DMSO- d_6 : CDCl₃ = 1 : 2 の混合溶媒から析出した結晶にて単結晶 X 線結晶構造解析を行うことにより決定した。その ORTEP 図は図 2-8 に示した。その構造は設計通りの 4 個のピリミジルフェニル基を 4 個のパラジウムで架橋したボウル状構造 2 つを高周期 14 族元素であるケイ素で架橋した八面体構造で、結晶系は triclinic、空間群は $P\bar{1}$ であった。そして八面

した。図 2-7 は、図 2-8 の構造から得られた 1H NMR スペクトルを示す。図 2-7 の 1H NMR スペクトルは、図 2-8 の構造から得られたものである。

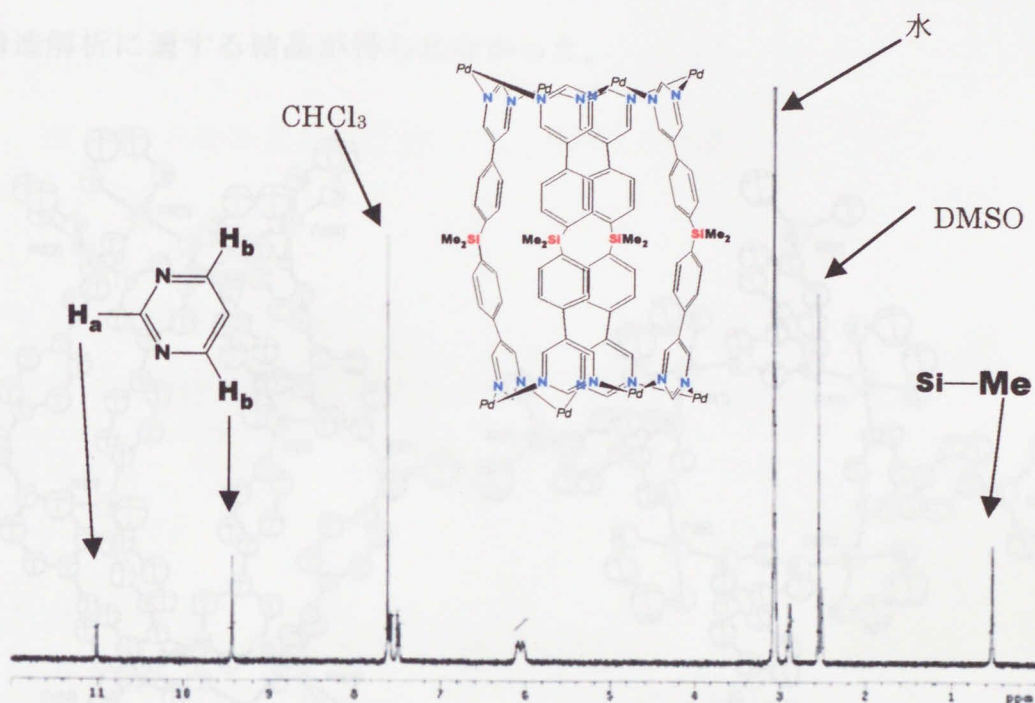


図 2-7. 八面体型超分子 **3a** の ¹H NMR スペクトル

体型超分子 **3a** 一分子に対して 16 分子存在する対アニオンである硝酸陰イオンのうち少なくとも一つが **3a** の内部空間に取り込まれていることもわかった。また、ケイ素架橋八面体超分子 **3a** のケイ素原子をゲルマニウムに置き換えた構造の八面体型超分子テトラキス[μ_4 -ジメチルビス(4-ピリミジン-5-イルフェニル)ゲルマン]・1:2:5:6 κ^4N,N',N'',N''' ; 2:3:6:7 κ^4N,N',N'',N''' ; 3:4:7:8 κ^4N,N',N'',N''' ; 4:1:8:5 κ^4N,N',N'',N''' ;・octahedro- オクタキス[(エ

チレンジアミン・ κ^2N,N パラジウム(II)]十六(硝酸塩) **3b** の生成も **3a** と同様にゲルマニウム配位子 **4b** と(en)Pd(NO₃)₂ を 4 : 8 のモル比で混合し、DMSO-*d*₆ : CDCl₃ = 1 : 2 の混合溶媒に溶かして ¹H NMR を測定することで確認した(図 2-9)。その ¹H-NMR スペクトルがケイ素超分子 **3a** の ¹H-NMR スペクトルと酷似していたため、同様の八面体構造をとっているものと判断した。残念ながらゲルマニウムを含む八面体型超分子 **3b** は単結晶 X 線結晶構造解析に適する結晶が得られなかった。

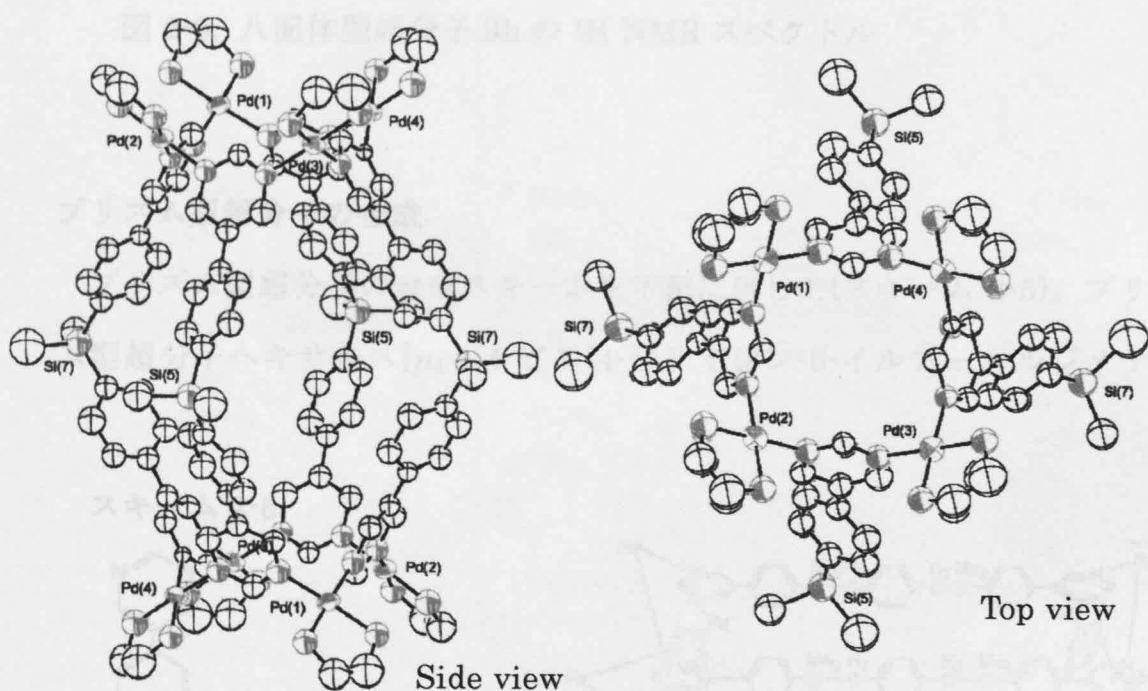


図 2-8. ORTEP drawing of **3a**. Ellipsoids are drawn at 30% probability. The hydrogen atoms and counter anions are omitted for clarity.

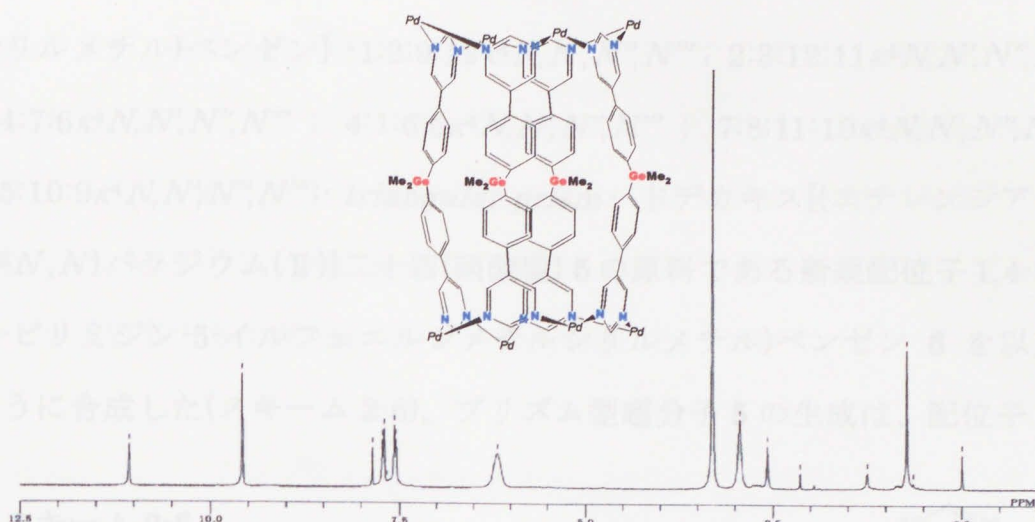
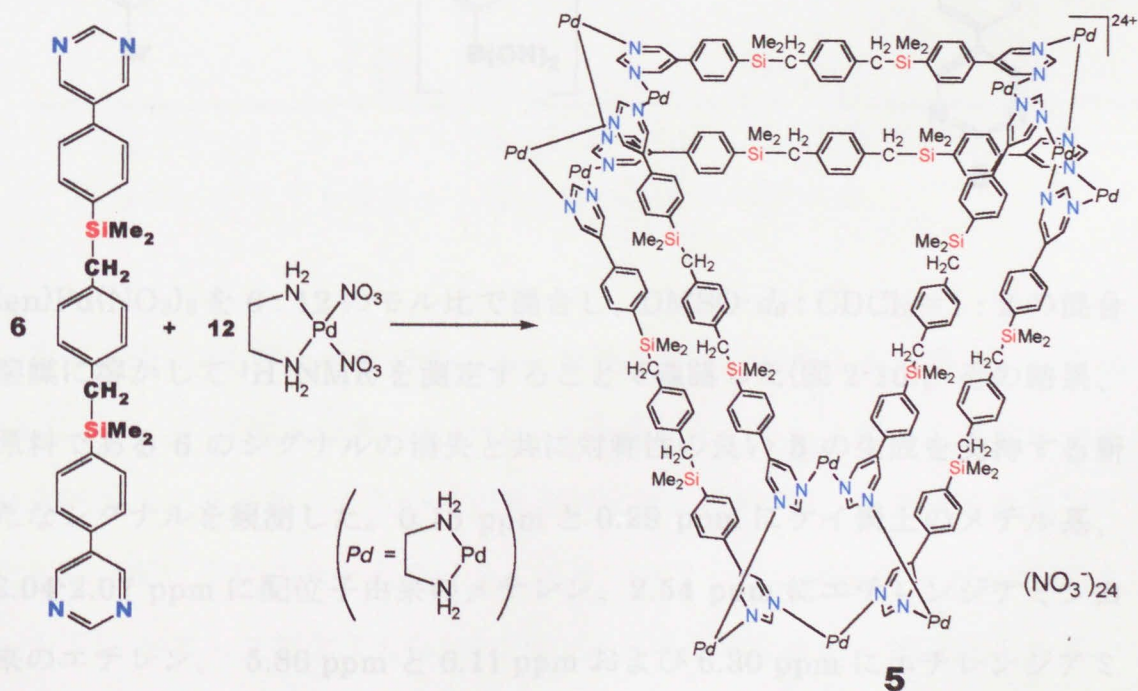


図 2-9. 八面体型超分子 **3b** の ^1H NMR スペクトル

プリズム型超分子の合成

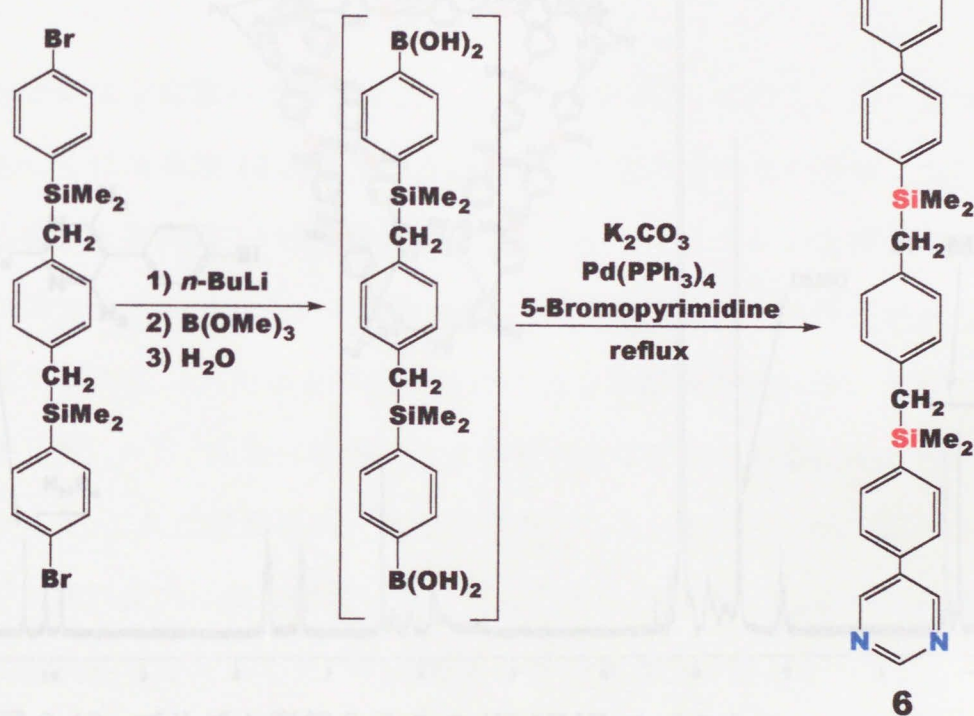
プリズム型超分子の合成スキームを下記に示した(スキーム 2-5)。プリズム型超分子ヘキサキス[μ_4 -1,4-ビス(4-ピリミジン-5-イルフェニルジメチル

スキーム 2-5



シリルメチル)ベンゼン] $-1:2:9:12\kappa^4N,N',N'',N'''$; $2:3:12:11\kappa^4N,N',N'',N'''$;
 $3:4:7:6\kappa^4N,N',N'',N'''$; $4:1:6:5\kappa^4N,N',N'',N'''$; $7:8:11:10\kappa^4N,N',N'',N'''$;
 $8:5:10:9\kappa^4N,N',N'',N'''$; $- triangular prism \cdot$ ドデカキス[(エチレンジアミン
 $\cdot \kappa^2N,N)$ パラジウム(II)]二十四(硝酸塩) **5** の原料である新規配位子 1,4-ビス
(4-ピリミジン-5-イルフェニルジメチルシリルメチル)ベンゼン **6** を以下の
ように合成した(スキーム 2-6)。プリズム型超分子 **5** の生成は、配位子 **6** と

スキーム 2-6



(en) $\text{Pd(NO}_3)_2$ を 6 : 12 のモル比で混合し、 $\text{DMSO-}d_6$: $\text{CDCl}_3 = 1 : 2$ の混合溶媒に溶かして ^1H NMR を測定することで確認した(図 2-10)。その結果、原料である **6** のシグナルの消失と共に対称性の良い **5** の生成を支持する新たなシグナルを観測した。0.15 ppm と 0.29 ppm にケイ素上のメチル基、2.04-2.07 ppm に配位子由来のメチレン、2.54 ppm にエチレンジアミン由来のエチレン、5.86 ppm と 6.11 ppm および 6.30 ppm にエチレンジアミ

ンのアミン、6.42 ppm 配位子の中心のフェニレン、7.29-7.67 ppm にピリミジル基に結合したフェニレン、9.88 ppm と 10.05 ppm および 10.28 ppm にピリミジル基のシグナルと帰属した。CSI-MS の結果でも $(5^{6+} - 6 \times \text{NO}_3^-)/6$ に対応する 1050 amu のシグナルを観測した。よってプリズム型超分子 **6** が設計どおり生成していると判断した。

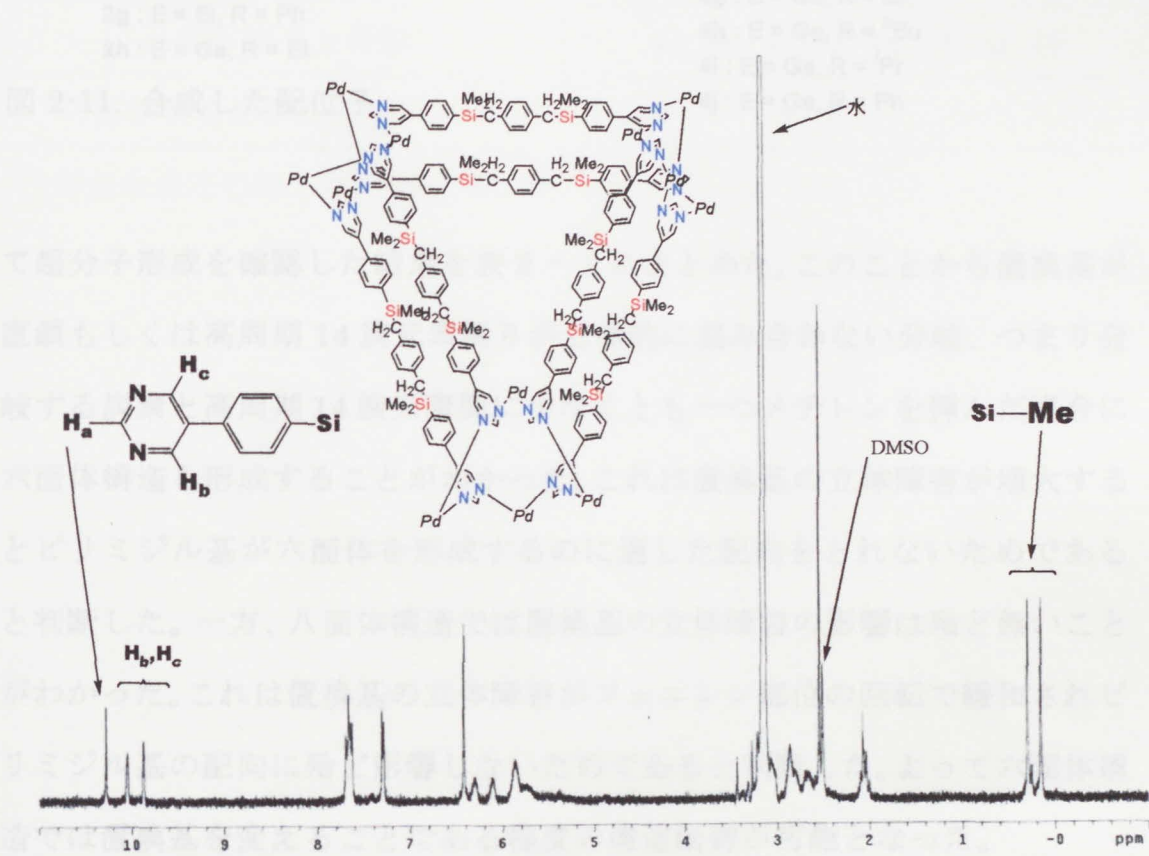
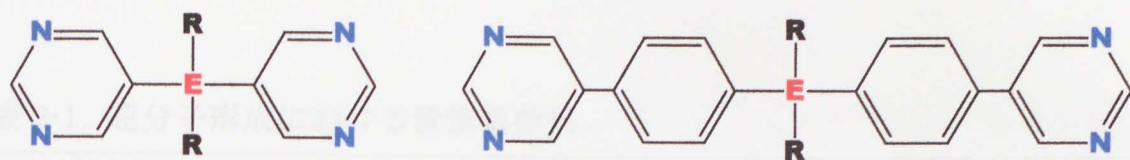


図 2-10. プリズム型超分子 **5** の ^1H NMR スペクトル

次に高周期 14 族元素の特徴である置換基導入の容易さを利用し、高周期 14 族元素上の置換基の異なる配位子を合成した。それを用いて六面体および八面体へと自己集合する際の置換基の影響を検討した。その結果を以下に示した。配位子はスキーム 2-2、スキーム 2-4 と同様に合成した(図 2-11)。合成した配位子と $(\text{en})\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ を自己集合させ、 ^1H NMR を用い



2c : E = Si, R = Et

2d : E = Si, R = ⁿBu

2e : E = Si, R = ⁱPr

2f : E = Si, R = ⁱBu

2g : E = Si, R = Ph

2h : E = Ge, R = Et

4c : E = Si, R = Et

4d : E = Si, R = ⁿBu

4e : E = Si, R = ⁱPr

4f : E = Si, R = Ph

4g : E = Ge, R = Et

4h : E = Ge, R = ⁿBu

4i : E = Ge, R = ⁱPr

4j : E = Ge, R = Ph

図 2-11. 合成した配位子

て超分子形成を確認した結果を表 2-1 にまとめた。このことから置換基が直鎖もしくは高周期 14 族元素周りが立体的に混み合わない分岐、つまり分岐する炭素と高周期 14 族元素間に少なくとも一つメチレンを挿んだ場合に六面体構造を形成することがわかった。これは置換基の立体障害が増大するとピリミジル基が六面体を形成するのに適した配向をとれないためであると判断した。一方、八面体構造では置換基の立体障害の影響は殆ど無いことがわかった。これは置換基の立体障害がフェニレン部位の回転で緩和されピリミジル基の配向に殆ど影響しないためであると判断した。よって六面体構造では置換基を変えることである程度の構造制御が可能となった。

表 2-1. 超分子形成における置換基効果

	用いた配位子
六面体構造を形成	2c, 2d, 2f, 2h
六面体構造を形成しなかった*	2e, 2g
八面体構造を形成	4c, 4d, 4e, 4f, 4g, 4h, 4i, 4j
八面体構造を形成しなかった	無し

*構造未確定の集合体の混合物になった。

実験項

全ての反応は特に表記の無い限りシュレンクテクニックを用い、乾燥したアルゴン雰囲気下で行った。ガスクロマトグラフィーは Shimadzu GC-14A、UA5 30m のキャピラリーカラムを用いた。GC-MS スペクトル測定には、JOEL JMS-AX505HA 質量分析計を用いた。CSI-MS スペクトル測定には JOEL JMS-T100CS を用いた。 ^1H NMR スペクトル、 ^{13}C NMR スペクトル、 ^{29}Si -NMR スペクトルは Varian INOVA-400、または JEOL JNM-AL300 で測定した。カラムクロマトグラフィーには、関東化学 Silica Gel 60N(spherical) 40-100 μm フラッシュクロマトグラフィー用を用いた。元素分析には、元素分析計(株)アムコ EA 1110 を用いた。X線結晶構造解析には MAC Science DIP2030 を用いた。

試料: 1,4-ジブロモベンゼン、 α, α' -ジクロロ-*p*-キシレン、5-ブロモピリミジン、ジメチルジクロロシラン、クロロジメチルシラン、ジイソプロピルジクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、は東京化成工業株式会社製を精製せずに用いた。ブチルリチウム/ヘキサン溶液は関東化学株式会社製を用いた。テトラヒドロフラン(以下 THF と略した)およびジエチルエーテルは文献の手順 7)に従って精製したものを窒素気流下ナトリウムベンゾフェノンケチルより蒸留した。ヘキサンは文献の手順 7)に従って精製したものをアルゴン気流下ナトリウムワイヤーより蒸留した。トルエン、四塩化炭素、ジメチルスルホキシド(以下 DMSO と略した)は文献の手順 7)に従って精製したものを水素化カルシウムより蒸留した。1,2-ジメトキシエタン(以下 DME と略した)は東京化成工業株式会社製を精製せずに用いた。NMR の測定に用いた重溶媒は、重クロロホルム、重ジメチルスルホキシド(以下 DMSO- d_6

と略した)は Aldrich 製を精製せずに用いた。重水は ISOTEC 製を精製せずに用いた。内部標準に用いたテトラメチルシランは東京化成工業株式会社製の NMR 用を精製せずに用いた。

トリス [μ_4 -ジメチルビス(5-ピリミジル)シラン]-1:2:4:5 κ^4N,N',N'',N''' ; 2:3:5:6 κ^4N,N',N'',N''' ; 3:1:6:4 κ^4N,N',N'',N''' ; - *hexahedro* - ヘキサキス[(エチレンジアミン- κ^2N,N)パラジウム(II)]十二(硝酸塩)1a の合成

配位子 2a 21.7 mg(100 μ mol)と(en)Pd(NO₃)₂ 65.7 mg(226 μ mol)を量り取り、そこに DMSO 10 滴を加えた。試料が完全に溶けてから、MeOH を 50 滴加え、沈殿を生じさせた。その後 CHCl₃を加え、集合体の溶解度を落とした。遠心分離器にかけ、上澄み液を除き、CHCl₃で沈殿を洗う操作を 2 回行なった。エバポレーターで溶媒を留去し、減圧乾燥した。更に、単離した集合体に MeOH(単蒸留)1.0 ml と CDCl₃0.5 ml を加えて洗い、遠心分離器にかけ、上澄み液を除いた。エバポレーターで溶媒留去し、減圧乾燥した。白色固体を得た。収量 75.2 mg(31.0 μ mol)、収率 92.6%、分解点 101 °C、¹H NMR (δ , D₂O) 0.70(s, 18H), 2.78(s, 24H), 9.15(s, 12H), 10.21(s, 6H); ¹³C NMR (δ , DMSO-*d*₆) -5.5, 47.6, 130.9, 160.4, 165.6; ²⁹Si NMR (δ , DMSO-*d*₆) -7.4; Anal. Calcd for C₄₂H₈₈N₃₆O₃₈Pd₆Si₃: C, 20.78; H, 3.65; N, 20.77. Found: C, 20.71; H, 3.38; N, 20.80.

トリス [μ_4 -ジメチルビス(5-ピリミジル)ゲルマン]-1:2:4:5 κ^4N,N',N'',N''' ; 2:3:5:6 κ^4N,N',N'',N''' ; 3:1:6:4 κ^4N,N',N'',N''' ; - *hexahedro* - ヘキサキス[(エチレンジアミン- κ^2N,N)パラジウム(II)]十二(硝酸塩)1b の合成

配位子 2b 26.0 g(100 μ mol)と(en)Pd(NO₃)₂ 65.0 mg(223 μ mol)を量り取

り、そこに DMSO 10 滴を加えた。試料が完全に溶けてから、MeOH を 50 滴加え、沈殿を生じさせた。その後 CHCl₃ を加え、集合体の溶解度を落とした。遠心分離器にかけ、上澄み液を除き、CHCl₃ で沈殿を洗う操作を 2 回行なった。エバポレーターで溶媒を留去し、減圧乾燥した。淡黄色結晶、収量 81.9 mg (32.0 μmol)、収率 97.2%、分解点 100 °C; ¹H NMR (δ, D₂O) 0.86 (s, 18 H), 2.75 (s, 24 H), 9.11 (s, 12 H), 10.17 (s, 6 H); ¹³C NMR (δ, D₂O) -6.0, 47.3, 135.8, 158.3, 165.2; Anal. Calcd for C₄₂H₈₈Ge₃N₃₆O₃₈Pd₆: C, 19.69; H, 3.46; N, 19.68. Found: C, 19.55; H, 3.40; N, 19.42.

トリス [μ_4 -ジエチルビス(5-ピリミジル)シラン]-1:2:4:5 κ^4N,N',N'',N''' ; 2:3:5:6 κ^4N,N',N'',N''' ; 3:1:6:4 κ^4N,N',N'',N''' ; - *hexahedro* - ヘキサキス[(エチレンジアミン- κ^2N,N')パラジウム(II)]十二(硝酸塩)1c の合成

配位子 2c 20.3 mg(83.1 μmol)と(en)Pd(NO₃)₂ 63.2 mg(218 μmol)を量り取り、そこに DMSO 10 滴を加えた。試料が完全に溶けてから、MeOH を 50 滴加え、沈殿を生じさせた。その後 CHCl₃ を加え、集合体の溶解度を落とした。遠心分離器にかけ、上澄み液を除き、CHCl₃ で沈殿を洗う操作を 2 回行なった。エバポレーターで溶媒を留去し、減圧乾燥した。収量 57.4 mg(22.8 μmol)、収率 82.5%、分解点 185 °C; ¹H NMR(δ, CD₃OD : DMSO-*d*₆ = 5 : 1) 1.13(t, *J*=7.5 Hz, 18H), 1.65(q, *J*=7.5 Hz, 12H), 2.96(s, 24H), 9.30(s, 12H), 11.00(s, 6H); ¹³C NMR(δ, CH₃OD : DMSO-*d*₆ = 5 : 1) 0.1, 6.5, 48.6, 131.5, 162.0, 167.0; ²⁹Si NMR(δ, CD₃OD : DMSO-*d*₆ = 5 : 1) -5.0; Anal. Calcd for C₄₈H₁₀₀N₃₆O₃₈Pd₆Si₃: C, 22.95; H, 4.01; N, 20.07. Found: C, 22.77; H, 4.14; N, 20.33.

トリス $[\mu_4\text{-ジブチルビス(5-ピリミジル)シラン}]\cdot 1:2:4:5\kappa^4N,N',N'',N'''; 2:3:5:6\kappa^4N,N',N'',N'''; 3:1:6:4\kappa^4N,N',N'',N'''; -hexahedro\cdot$ ヘキサキス[(エチレンジアミン- κ^2N,N')パラジウム(II)]十二(硝酸塩)1d の合成

配位子 2d 21.4 mg(71.2 μmol)と(en)Pd(NO₃)₂ 49.7 mg(171 μmol)を量り取り、そこに DMSO 10 滴を加えた。試料が完全に溶けてから、MeOH を 50 滴加え、沈殿を生じさせた。その後 CHCl₃を加え、集合体の溶解度を落とした。遠心分離器にかけ、上澄み液を除き、CHCl₃で沈殿を洗う操作を 2 回行なった。エバポレーターで溶媒を留去し、減圧乾燥した。更に、単離した集合体に MeOH(単蒸留)1.0 ml と CDCl₃0.5 ml を加えて洗い、遠心分離器にかけ、上澄み液を除いた。エバポレーターで溶媒留去し、減圧乾燥した。白色固体を得た。収量 51.0 mg(19.0 μmol)、収率 80.2%、分解点 113 °C; ¹H NMR(δ , CD₃OD : DMSO-*d*₆ = 5 : 1) 0.90-1.70(m, 54H), 2.97(s, 24H), 9.27(s, 12H), 11.02(s, 6H); ¹³C NMR(δ , CH₃OD : DMSO-*d*₆ = 5 : 1) 8.0, 14.0, 25.4, 27.2, 48.7, 132.1, 161.9, 166.8; ²⁹Si(δ , CD₃OD : DMSO-*d*₆ = 5 : 1) -7.4; Anal. Calcd for C₆₀H₁₂₄N₃₆O₃₈Pd₆Si₃: C, 26.88; H, 4.66; N, 18.81. Found: C, 26.58; H, 4.49; N, 18.97.

トリス $[\mu_4\text{-ジイソプロピルビス(5-ピリミジル)シラン}]\cdot 1:2:4:5\kappa^4N,N',N'',N'''; 2:3:5:6\kappa^4N,N',N'',N'''; 3:1:6:4\kappa^4N,N',N'',N'''; -hexahedro\cdot$ ヘキサキス[(エチレンジアミン- κ^2N,N')パラジウム(II)]十二(硝酸塩)1e の合成の試み

配位子 2e 2.2 mg(8.1 μmol)と(en)Pd(NO₃)₂ 6.6 mg(23 μmol)を量り取り、そこに DMSO-*d*₆ 0.1 ml を加えた。試料が完全に溶けてから、CD₃OD 0.5 ml

加え、 ^1H NMR を測定した。

トリス $[\mu_4\text{-ジ(2-メチルプロピル)ビス(5-ピリミジル)シラン}] \cdot 1:2:4:5 \kappa^4 N, N', N'', N''' ; 2:3:5:6 \kappa^4 N, N', N'', N''' ; 3:1:6:4 \kappa^4 N, N', N'', N''' ; \cdot \text{hexahedro} \cdot$ ヘキサキス[(エチレンジアミン $\cdot \kappa^2 N, N$)パラジウム(II)]十二(硝酸塩)1f の合成

配位子 **2f** 20.3 mg(67.6 μmol)と(en) $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 41.9 mg(144 μmol)を量り取り、そこに DMSO 10 滴を加えた。試料が完全に溶けてから、MeOH を 50 滴加え、沈殿を生じさせた。その後 CHCl_3 を加え、集合体の溶解度を落とした。遠心分離器にかけ、上澄み液を除き、 CHCl_3 で沈殿を洗う操作を 2 回行なった。エバポレーターで溶媒を留去し、減圧乾燥した。

収量 39.4 mg(14.7 μmol)、収率 66.1%、分解点 88 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR(δ , $\text{CD}_3\text{OD} : \text{DMSO}-d_6 = 5 : 1$) 1.04(d, $J=6.6$ Hz, 36H), 1.73(d, $J=6.6$ Hz, 12H), 1.95-2.12(m, 6H), 3.29(s, 24H), 9.31(s, 12H), 11.01(s, 6H); ^{13}C NMR(δ , $\text{CH}_3\text{OD} : \text{DMSO}-d_6 = 5 : 1$) 18.7, 25.9, 26.7, 48.7, 133.2, 161.7, 166.7; ^{29}Si (δ , $\text{CD}_3\text{OD} : \text{DMSO}-d_6 = 5 : 1$) -9.3; Anal. Calcd for $\text{C}_{60}\text{H}_{124}\text{N}_{36}\text{O}_{38}\text{Pd}_6\text{Si}_3$: C, 26.88; H, 4.66; N, 18.81. Found: C, 26.85; H, 4.71; N, 18.61.

トリス $[\mu_4\text{-ジフェニルビス(5-ピリミジル)シラン}] \cdot 1:2:4:5 \kappa^4 N, N', N'', N''' ; 2:3:5:6 \kappa^4 N, N', N'', N''' ; 3:1:6:4 \kappa^4 N, N', N'', N''' ; \cdot \text{hexahedro} \cdot$ ヘキサキス[(エチレンジアミン $\cdot \kappa^2 N, N$)パラジウム(II)]十二(硝酸塩)1g の合成の試み

配位子 **2g** 2.2 mg(6.5 μmol)と(en) $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 3.9 mg(13 μmol)を量り取り、そこに $\text{DMSO}-d_6$ 0.1 ml を加えた。試料が完全に溶けてから、 CD_3OD 0.5 ml

加え、 ^1H NMR を測定した。

トリス [μ_4 -ジエチルビス(5-ピリミジル)ゲルマン] $\cdot 1:2:4:5\kappa^4 N, N', N'', N'''$; $2:3:5:6\kappa^4 N, N', N'', N'''$; $3:1:6:4\kappa^4 N, N', N'', N'''$; - *hexahedro* - ヘキサキス[(エチレンジアミン $\cdot \kappa^2 N, N'$)パラジウム(II)]十二(硝酸塩)1h の合成

配位子 **2h** 20.2 mg(69.9 μmol)と(en)Pd(NO₃)₂ 45.0 mg(155 μmol)を量り取り、そこに DMSO 10 滴を加えた。試料が完全に溶けてから、MeOH を 50 滴加え、沈殿を生じさせた。その後 CHCl₃ を加え、集合体の溶解度を落とした。遠心分離器にかけ、上澄み液を除き、CHCl₃ で沈殿を洗う操作を 2 回行なった。エバポレーターで溶媒を留去し、減圧乾燥した。白色固体を得た。収量 49.3 g(18.6 μmol)、収率 79.9%、分解点 159 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR(δ , CD₃OD : DMSO-*d*₆ = 5 : 1) 1.23(t, J =7.8 Hz, 18H), 1.92(q, J =7.8 Hz, 12H), 2.96(s, 24H), 9.28(s, 12H), 10.98(s, 6H); ^{13}C NMR(δ , CH₃OD : DMSO-*d*₆ = 5 : 1) 2.9, 8.3, 48.6, 134.3, 161.5, 166.5; Anal. Calcd for C₄₈H₁₀₀Ge₃N₃₆O₃₈Pd₆: C, 21.79; H, 3.81; N, 19.06. Found: C, 21.93; H, 3.65; N, 19.36.

ジメチルビス(5-ピリミジル)シラン **2a** の合成

磁気攪拌子を備えた 50 ml ナス型シュレンク管を脱気乾燥アルゴン置換し、そこに 5-ブロモピリミジン 1.6 g (10 mmol)をいれ再度脱気、アルゴン置換した。モレキュラーシーブス 4A 及びカリウムミラーで凍結脱気、乾燥をした THF : ジエチルエーテル = 5 : 1 の混合溶媒 12 ml を真空ラインを使用して 50 ml ナス型シュレンク管に導入し、アルゴン気流下、-115 $^{\circ}\text{C}$ までエタノールとジエチルエーテルの混合冷媒で冷却した。-115 $^{\circ}\text{C}$ で 10 分

間保った。-115 °Cのまま、ブチルリチウムを 5-ブロモピリミジンに対して 1.03 当量シリンジで加えた。すると無色懸濁溶液は直ちに黄色懸濁溶液へと変化した。これとは別に、三方コックを取り付けた試験管に無水炭酸カリウムをいれ、脱気乾燥アルゴン置換した。ここにジクロロジメチルシランをいれ、凍結脱気を数回行った。こうして塩化水素を除いたジクロロジメチルシランをシリンジで 0.53 g (4.1 mmol)量り取り、調製した 5-リチオピリミジンにゆっくりと加えた。その後、穏やかに昇温させた。室温まで昇温後、ロータリーエバポレーターで溶媒を留去し、残った固体をアセトンを展開溶媒としたシリカゲルカラムにて精製し、表題化合物を 0.38 g (1.8 mmol)、淡黄色結晶として得た。収率 44%、融点 92-93 °C、 ^1H NMR (δ , D_2O) 0.53 (s, 6H), 8.67 (s, 4H), 8.91 (s, 2H); ^{13}C NMR (δ , D_2O) -3.9, 130.8, 158.8, 162.9; ^{29}Si NMR (δ , D_2O) -9.1; GC-MS(m/z , %) 216 (M^+ , 42), 201 ($\text{M}^+\text{-Me}$, 100); Anal. Calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{Si}$: C, 55.52; H, 5.59; N, 25.90. Found: C, 55.43; H, 5.76; N, 25.63.

ジメチルビス(5-ピリミジル)ゲルマン 2b の合成

磁気攪拌子を備えた 50 ml ナス型シュレンク管を脱気乾燥アルゴン置換し、そこに 5-ブロモピリミジン 1.6 g (10 mmol)をいれ再度脱気、アルゴン置換した。モレキュラーシーブス 4A 及びカリウムミラーで凍結脱気、乾燥をした THF : ジエチルエーテル = 5 : 1 の混合溶媒 12 ml を真空ラインを使用して 50 ml ナス型シュレンク管に導入し、アルゴン気流下、-115 °Cまでエタノールとジエチルエーテルの混合冷媒で冷却した。-115 °Cで 10 分間保った。-115 °Cのまま、ブチルリチウムを 5-ブロモピリミジンに対して 1.03 当量シリンジで加えた。すると無色懸濁溶液は直ちに黄色懸濁溶液へ

と変化した。これとは別に、三方コックを取り付けた試験管に無水炭酸カリウムをいれ、脱気乾燥アルゴン置換した。ここにジクロロジメチルゲルマンをいれ、凍結脱気を数回行った。こうして塩化水素を除いたジクロロジメチルゲルマンをシリンジで 0.71 g (4.1 mmol) 量り取り、調製した 5-リチオピリミジンにゆっくりと加えた。その後、穏やかに昇温させた。室温まで昇温後、ロータリーエバポレーターで溶媒を留去し、残った固体をアセトンを展開溶媒としたシリカゲルカラムにて精製し、表題化合物を 0.44 g (1.7 mmol)、淡黄色結晶として得た。収率 41%、融点 68-70 °C、 ^1H NMR (δ , CDCl_3) 0.85 (s, 6H), 8.75 (s, 4H), 9.42 (s, 2H); ^{13}C NMR (δ , CDCl_3) -3.7, 130.6, 159.1, 160.8; GC-MS(m/z , %) 262 (M^+ , 27), 247 ($\text{M}^+\text{-Me}$, 73); Anal. Calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{Ge}$: C, 46.05; H, 4.64; N, 21.48. Found: C, 46.10; H, 4.75; N, 21.35.

ジエチルビス(5-ピリミジル)シラン 2c の合成

磁気攪拌子を備えた 50 ml ナス型シュレンクを脱気乾燥アルゴン置換し、5-ブロモピリミジン 1.6 g(10 mmol)を入れ、そこにモレキュラーシーブ 4A とカリウムミラーで凍結脱気、乾燥した THF : ジエチルエーテル = 5 : 1 の混合溶媒 12 ml を真空ラインを使用して 50 ml ナス型シュレンク管に導入し、アルゴン気流下、-115 °C までエタノールとジエチルエーテルの混合冷媒で冷却した。-115 °C のまま、ブチルリチウムを 5-ブロモピリミジンに対して 1.03 当量シリンジで加えた。すると無色懸濁溶液は直ちに黄色懸濁溶液へと変化した。ジクロロジエチルシランをシリンジで 0.61 g (3.9 mmol) 量り取り、調製した 5-リチオピリミジンにゆっくりと加えた。その後、穏やかに昇温させた。室温まで昇温後、ロータリーエバポレーターで溶媒を留

去後、シリカゲルカラムで精製(展開溶媒アセトン：クロロホルム＝1：3)し、表題化合物を黄色結晶として得た。収量 0.16 g (0.66 mmol)、収率 16%、融点 50-51 °C、¹H NMR (δ, CDCl₃) 0.99-1.26(m, 10H), 8.74(s, 4H), 9.23(s, 2H); ¹³C NMR(δ, CDCl₃) 2.7, 6.8, 126.8, 159.6, 162.1; ²⁹Si NMR(δ, CDCl₃) -6.4; GC-MS(*m/z*, %) 244(M⁺, 31), 215(M⁺-Et, 100), 187(M⁺-2Et, 100); Anal. Calcd for C₁₂H₁₆N₄Si: C, 58.98; H, 6.60; N, 22.93. Found: C, 58.99; H, 6.81; N, 22.84.

ジブチルビス(5-ピリミジル)シラン 2d の合成

磁気攪拌子を備えた 50 ml ナス型シュレンクを脱気乾燥アルゴン置換し、5-ブロモピリミジン 1.6 g(10 mmol)を入れ、そこにモレキュラーシーブ 4A とカリウムミラーで凍結脱気、乾燥した THF：ジエチルエーテル＝5：1 の混合溶媒 12 ml を真空ラインを使用して 50 ml ナス型シュレンク管に導入し、アルゴン気流下、-115 °C までエタノールとジエチルエーテルの混合冷媒で冷却した。-115 °C のまま、ブチルリチウムを 5-ブロモピリミジンに対して 1.03 当量シリンジで加えた。すると無色懸濁溶液は直ちに黄色懸濁溶液へと変化した。ジブチルジクロロシランをシリンジで 0.90g (4.0 mmol) 量り取り、調製した 5-リチオピリミジンにゆっくりと加えた。その後、穏やかに昇温させた。室温まで昇温後、ロータリーエバポレーターで溶媒を留去後、シリカゲルカラムで精製(展開溶媒アセトン：クロロホルム＝1：3)し、表題化合物を淡黄色結晶として得た。収量 0.60 g (2.0 mmol)、収率 50%、融点 54-55 °C、¹H NMR (δ, CDCl₃) 0.86(t, *J*=6.6 Hz, 6H), 1.10-1.45 (m, 12H), 8.71(s, 4H), 9.23(s, 2H); ¹³C NMR(δ, CDCl₃) 10.8, 13.3, 25.1, 26.1, 127.1, 159.4, 161.9; ²⁹Si NMR(δ, CDCl₃) -9.1; GC-MS(*m/z*, %) 300(M⁺,

8.9), 243(M^+ -Bu, 100), 187(M^+ -Bu+H, 100); Anal. Calcd for $C_{16}H_{24}N_4Si$: C, 63.96; H, 8.05; N, 18.65. Found: C, 64.17; H, 8.25; N, 18.65.

ジイソプロピルビス(5-ピリミジル)シラン 2e の合成

磁気攪拌子を備えた 300 ml 三口フラスコを脱気乾燥アルゴン置換し、5-ブロモピリミジン 3.2 g (20 mmol) と THF 200 ml を入れ、凍結脱気を 4 回行なった。冷媒 EtOH で $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで冷却し、シリンジを用いてブチルリチウムを 5-ブロモピリミジンに対して 1.03 当量シリンジで加えた。すると無色懸濁溶液は直ちに黄色懸濁溶液へと変化した。 $-90\text{ }^{\circ}\text{C} \sim -95\text{ }^{\circ}\text{C}$ に 30 分保った後、ジクロロジイソプロピルシラン 1.5 g (8.0 mmol) を加え、攪拌しながら一晩かけて昇温させた。黄色の溶液をエバポレーターにかけ溶媒留去した。クロロホルムで抽出し、水、飽和食塩水で洗った。有機層を Na_2SO_4 、 $MgSO_4$ で乾燥させた後、ろ過し、エバポレーターにて溶媒留去した。シリカゲルカラムで精製(展開溶媒アセトン:クロロホルム = 1 : 3)し、淡黄色結晶を得た。収量 0.76 g (1.4 mmol)、収率 35%、融点 $78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、

1H NMR(δ , $CDCl_3$) 1.01(d, $J=9.0$ Hz, 12H), 1.64(sept, $J=9.0$ Hz, 2H), 8.74(s, 4H), 9.23(s, 2H); ^{13}C NMR(δ , $CDCl_3$) 9.2, 17.0, 124.4, 159.7, 163.0; ^{29}Si (δ , $CDCl_3$) -2.0; GC-MS(m/z , %) 272(M^+ , 12), 229(M^+ -propyl, 100), 201(M^+ -propyl-2Me+2H, 72), 187(M^+ -2propyl+H, 36); Anal. Calcd for $C_{14}H_{20}N_4Si$: C, 61.72; H, 7.40; N, 20.57. Found: C, 61.61; H, 7.34; N, 20.54.

ジ(2-メチルプロピル)ビス(5-ピリミジル)シラン 2f の合成

磁気攪拌子を備えた 300 ml 三口フラスコを脱気乾燥アルゴン置換し、5-

ブロモピリミジン 3.2 g (20 mmol)と THF 200 ml を入れ、凍結脱気を 4 回行なった。冷媒 EtOH で $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで冷却し、シリンジを用いてブチルリチウムを 5-ブロモピリミジンに対して 1.03 当量シリンジで加えた。すると無色懸濁溶液は直ちに黄色懸濁溶液へと変化した。 $-90\text{ }^{\circ}\text{C}\sim-95\text{ }^{\circ}\text{C}$ に 30 分保った後、ジクロロジ(2-メチルプロピル)シラン 1.5 g (8.0 mmol)を加え、攪拌しながら一晩かけて昇温させた。黄色の溶液をエバポレーターにかけ溶媒留去した。クロロホルムで抽出し、水、飽和食塩水で洗った。有機層を Na_2SO_4 、 MgSO_4 で乾燥させた後、ろ過し、エバポレーターにて溶媒留去した。シリカゲルカラムで精製(展開溶媒アセトン：クロロホルム=3：2)し、濃黄色結晶を得た。収量 0.63 g(2.1 mmol)、収率 26%、融点 $41\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 ^1H NMR(δ , CDCl_3) 0.89(d, $J=6.6\text{ Hz}$, 12H), 1.21(d, $J=6.9\text{ Hz}$, 4H), 1.71-1.84 (m, 2H), 8.72(s, 4H), 9.22(s, 2H); ^{13}C NMR(δ , CDCl_3) 22.2, 24.6, 26.2, 128.2, 159.5, 162.1; ^{29}Si NMR(δ , CDCl_3) -10.8 ; GC-MS(m/z , %) 300(M^+ , 3.3), 243($\text{M}^+ - [(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2]$, 71), 187($\text{M}^+ - 2[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2]$, 100); Anal. Calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{Si}$: C, 65.01; H, 9.70; N, 16.85; Si, 8.45. Found: C, 65.03; H, 9.58; N, 16.73.

ジフェニルビス(5-ピリミジル)シラン 2g の合成

磁気攪拌子を備えた 50 ml ナス型シュレンクを脱気乾燥アルゴン置換し、5-ブロモピリミジン 1.6 g (10 mmol)を入れ、そこにモレキュラーシーブス 4A とカリウムミラーで凍結脱気、乾燥した THF 15 ml、ジエチルエーテル 3 ml を真空ラインを用いて導入した。攪拌しながら冷媒 EtOH で $-120\text{ }^{\circ}\text{C}\sim-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ に冷やし、シリンジを用いてブチルリチウムを 5-ブロモピリミジンに対して 1.03 当量シリンジで加えた。すると無色懸濁溶液は直ちに黄色懸

濁溶液へと変化した。ジクロロジフェニルシラン 1.0 g (4.0 mmol)をゆっくりと滴下し、攪拌しながら一晩かけて昇温させた。黄色の溶液をエバポレーターで濃縮した後、シリカゲルカラムで精製(展開溶媒アセトン：クロロホルム=1:10)し、白色結晶を得た。収量 0.22 g(0.65 mmol)、収率 16%、分解点 180 °C、 ^1H NMR(δ , CDCl_3) 7.40-7.56(m, 10H), 8.79(s, 4H), 9.29(s, 2H); ^{13}C NMR(δ , CDCl_3) 125.9, 128.8, 129.2, 131.1, 135.9, 159.8, 163.4; ^{29}Si NMR(δ , CDCl_3) -19.0; DI-MS(m/z , %) 340(M^+ , 100), 261($\text{M}^+\cdot\text{pyrimidyl}$, 100); Anal. Calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{Si}$: C, 70.56; H, 4.74; N, 16.46. Found: C, 70.69; H, 4.53; N, 16.50.

ジエチルビス(5-ピリミジル)ゲルマン 2h の合成

磁気攪拌子を備えた 50 ml ナス型シュレンクを脱気乾燥アルゴン置換し、5-ブロモピリミジン 1.6 g (10 mmol)を入れ、そこにモレキュラーシーブス 4A とカリウムミラーで凍結脱気、乾燥した THF 15 ml、ジエチルエーテル 3 ml を真空ラインを用いて導入した。攪拌しながら冷媒 EtOH で -120 °C ~ -110 °C に冷やし、シリンジを用いてブチルリチウムを 5-ブロモピリミジンに対して 1.03 当量シリンジで加えた。ブチルリチウムを 5-ブロモピリミジンに対して 1.03 当量シリンジで加えた。すると無色懸濁溶液は直ちに黄色懸濁溶液へと変化した。ジクロロジエチルゲルマン 0.80 g (4.0 mmol)をゆっくりと滴下し、攪拌しながら一晩かけて昇温させた。黄色の溶液をエバポレーターで濃縮した後、シリカゲルカラムで精製(展開溶媒アセトン：クロロホルム=1:3)し、オレンジ色の結晶を得た。収量 0.18 g(0.62 mmol)、収率 16%、融点 50 °C、 ^1H NMR(δ , CDCl_3) 1.14(t, $J=9.0$ Hz, 6H), 1.41(q, $J=9.0$ Hz, 4H), 8.69(s, 4H), 9.22(s, 2H); ^{13}C NMR(δ , CDCl_3) 4.5, 8.4,

129.1, 159.2, 161.5; GC-MS(m/z , %) 290(M^+ , 4.2), 261(M^+ -Et, 100), 233(M^+ -2Et+H, 75), 153(M^+ -2Et-pyrimidyl, 26); Anal. Calcd for $C_{12}H_{16}N_4Ge$: C, 49.88; H, 5.58; N, 19.39. Found: C, 49.90; H, 5.80; N, 19.42.

テトラキス[μ_4 -ジメチルビス(4-ピリミジン-5-イルフェニル)シラン]-1:2:5:6 κ^4N,N',N'',N''' ; 2:3:6:7 κ^4N,N',N'',N''' ; 3:4:7:8 κ^4N,N',N'',N''' ; 4:1:8:5 κ^4N,N',N'',N''' ;- *octahedro*・オクタキス[(エチレンジアミン- κ^2N,N')パラジウム(II)]十六(硝酸塩)3a の合成

(en)Pd(NO₃)₂ 8.7 mg(30 μ mol)、配位子 4a 4.9 mg(13 μ mol)を試験管中で混合し DMSO 0.2 ml に溶かした後 CHCl₃ を 0.4 ml 加え、室温で 1 日結晶化させた。無色透明結晶が得られたので、遠心分離機にかけて結晶を沈殿させた。上澄み溶液を取り除き、CHCl₃ を加え再び遠心分離機にかけた。上澄み溶液を取り除き、CHCl₃ を加え再び遠心分離機にかける作業を 3 回繰り返してから、減圧乾燥し、表題化合物を得た。収量 9.0 mg(2.4 μ mol)。収率 74%、yellow crystals; 分解点 約 150 °C; ¹H NMR(δ , DMSO- d_6 : CDCl₃=1:2) 0.52(s, 24H), 2.87(s, 32H), 6.04-6.09(brs, 32H), 7.49(d, J =8.0 Hz, 16H), 7.59(d, J =8.0 Hz 16H), 9.43(s, 16H), 11.0(s, 8H); ¹³C NMR(δ , DMSO- d_6 : CDCl₃=1:2) -3.2, 47.6, 126.7, 131.9, 134.4, 134.7, 140.1, 158.7, 159.0; ²⁹Si NMR(δ , DMSO- d_6 : CDCl₃=1:2) -7.2; Anal. Calcd. for C₁₀₄H₁₄₄N₄₈O₄₈Pd₈Si₄: C, 32.89; H, 3.82; N, 17.70. Found: C, 32.64; H, 4.03; N, 17.97.

テトラキス[μ_4 -ジメチルビス(4-ピリミジン-5-イルフェニル)ゲルマ

ン]-1:2:5:6 κ^4N,N',N'',N''' ; 2:3:6:7 κ^4N,N',N'',N''' ; 3:4:7:8 κ^4N,N',N'',N''' ; 4:1:8:5 κ^4N, N',N'',N''' ; *octahedro* - オクタキス[(エチレンジアミン- κ^2N,N)パラジウム(II)]十六(硝酸塩) 3b の合成

配位子 4b 19.9 mg (50.0 μmol)と(en)Pd(NO₃)₂ 29.1 mg (100 μmol)を試験管に入れた。DMSO 2 ml に溶かしてから CHCl₃ 4 ml を加え後、CHCl₃ を過剰に加えることで白色沈殿を生じさせた。遠心分離器を用いて単離した。収量 51.4 mg(12.9 μmol), 収率 77.4%, 分解点 111 °C; ¹H NMR(δ , DMSO-*d*₆ : CDCl₃=1:2) 0.73(s, 24H), 2.94(s, 32H), 6.17(s, 32H), 7.56(d, *J* = 8.0 Hz, 16H), 7.72(d, *J* = 8.0 Hz, 16H), 9.58(s, 16H), 11.07(s, 8H); ¹³C NMR (δ , DMSO-*d*₆ : CDCl₃=1:2) -4.2, 47.3, 126.3, 130.5, 134.0, 134.3, 142.9, 158.4, 158.6; Anal. Calcd for C₁₀₄H₁₄₄Ge₄N₄₈O₄₈Pd₈: C,31.41; H, 3.65; N,16.91. Found: C,31.29; H, 3.56; N,16.67.

テトラキス[μ_4 -ジエチルビス(4-ピリミジン-5-イルフェニル)シラン]-1:2:5:6 κ^4N,N',N'',N''' ; 2:3:6:7 κ^4N,N',N'',N''' ; 3:4:7:8 κ^4N,N',N'',N''' ; 4:1:8:5 κ^4N, N',N'',N''' ; *octahedro* - オクタキス[(エチレンジアミン- κ^2N,N)パラジウム(II)]十六(硝酸塩) 3c の合成

配位子 4c 19.8 mg (50.0 μmol)と(en)Pd(NO₃)₂ 29.1 mg (100 μmol)を試験管に入れた。DMSO 2 ml に溶かしてから CHCl₃ 4 ml を加え後、CHCl₃ を過剰に加えることで白色沈殿を生じさせた。遠心分離器を用いて単離した。収量 46.3 mg(11.3 μmol), 収率 90.4%, 分解点 170 °C; ¹H NMR(δ , DMSO-*d*₆ : CDCl₃=1:2) 1.01-1.35(m, 40H), 2.94(s, 32H), 6.15(s, 32H), 7.56(d, *J* = 7.8 Hz, 16H), 7.66(d, *J* = 7.8 Hz, 16H), 9.51(s, 16H), 11.06(s, 8H); ¹³C NMR (δ , DMSO-*d*₆ : CDCl₃=1:2) 2.4, 6.6, 47.3, 126.5, 131.6,

134.8, 135.3, 138.2, 158.4, 158.9; ^{29}Si NMR (δ , $\text{DMSO}-d_6$: $\text{CDCl}_3=1:2$) -13.0; Anal. Calcd for $\text{C}_{112}\text{H}_{160}\text{N}_{48}\text{O}_{48}\text{Pd}_8\text{Si}_4$: C, 34.40; H, 4.12; N, 17.19. Found: C, 34.63; H, 3.96; N, 16.98.

テトラキス [μ_4 -ジブチルビス(4-ピリミジン-5-イルフェニル)シラン]-1:2:5:6 κ^4N,N',N'',N''' ; 2:3:6:7 κ^4N,N',N'',N''' ; 3:4:7:8 κ^4N,N',N'',N''' ; 4:1:8:5 κ^4N, N',N'',N''' ; *octahedro* - オクタキス [(エチレンジアミン- κ^2N,N)パラジウム(II)]十六(硝酸塩) 3d の合成

配位子 4d 22.6 mg (50.0 μmol) と (en) $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 29.1 mg (100 μmol) を試験管に入れた。DMSO 2 ml に溶かしてから CHCl_3 4 ml を加え後、 CHCl_3 を過剰に加えることで白色沈殿を生じさせた。遠心分離器を用いて単離した。収量 34.0 mg (7.88 mmol), 収率 63.0%, 分解点 206 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (δ , $\text{DMSO}-d_6$: $\text{CDCl}_3=1:2$) 0.85(t, $J=7.1$ Hz, 16H), 1.17-1.37(m, 56H), 2.95(s, 32H), 6.16(s, 32H), 7.54(d, $J=7.5$ Hz, 16H), 7.67(d, $J=7.5$ Hz, 16H), 9.51(s, 16H), 11.07(s, 8H); ^{13}C NMR (δ , $\text{DMSO}-d_6$: $\text{CDCl}_3=1:2$) 10.5, 13.3, 25.1, 25.7, 47.3, 126.5, 131.4, 134.9, 135.2, 138.8, 158.4, 158.9; ^{29}Si NMR (δ , $\text{DMSO}-d_6$: $\text{CDCl}_3=1:2$) -13.0; Anal. Calcd for $\text{C}_{128}\text{H}_{192}\text{N}_{48}\text{O}_{48}\text{Pd}_8\text{Si}_4$: C, 37.18; H, 4.68; N, 16.26. Found: C, 37.10; H, 4.48; N, 16.52.

テトラキス [μ_4 -ジイソプロピルビス(4-ピリミジン-5-イルフェニル)シラン]-1:2:5:6 κ^4N,N',N'',N''' ; 2:3:6:7 κ^4N,N',N'',N''' ; 3:4:7:8 κ^4N,N',N'',N''' ; 4:1:8:5 κ^4N, N',N'',N''' ; *octahedro* - オクタキス [(エチレンジアミン- κ^2N,N)パラジウム(II)]十六(硝酸塩) 3e の合成

配位子 **4e** 21.2 mg (50.0 μmol) と (en)Pd(NO₃)₂ 29.1 mg (100 μmol) を試験管に入れた。DMSO 2 ml に溶かしてから CHCl₃ 4 ml を加え後、CHCl₃ を過剰に加えることで白色沈殿を生じさせた。遠心分離器を用いて単離した。収量 46.9 mg (11.6 μmol), 収率 92.8%, 分解点 167 °C; ¹H NMR (δ , DMSO-*d*₆ : CDCl₃=1:2) 0.91(d, *J* = 7.4 Hz, 48H), 1.65(sept, *J* = 7.4 Hz, 8H), 2.93(s, 32H), 6.14(s, 32H), 7.58(d, *J* = 8.0 Hz, 16H), 7.62(d, *J* = 8.0 Hz, 16H), 9.45(s, 16H), 11.08(s, 8H); ¹³C NMR (δ , DMSO-*d*₆ : CDCl₃=1:2) 8.1, 16.8, 47.3, 126.9, 132.5, 134.7, 135.6, 136.5, 158.6, 159.4; ²⁹Si NMR (δ , DMSO-*d*₆ : CDCl₃=1:2) 1.7; Anal. Calcd for C₁₂₀H₁₇₆N₄₈O₄₈Pd₈Si₄: C, 35.83; H, 4.41; N, 16.71. Found: C, 35.65; H, 3.83; N, 16.83.

テトラキス [μ_4 -ジフェニルビス(4-ピリミジン-5-イルフェニル)シラン]-1:2:5:6 κ^4N,N',N'',N''' ; 2:3:6:7 κ^4N,N',N'',N''' ; 3:4:7:8 κ^4N,N',N'',N''' ; 4:1:8:5 κ^4N, N',N'',N''' ; - *octahedro* - オクタキス [(エチレンジアミン- κ^2N,N)パラジウム(II)]十六(硝酸塩)3f の合成

配位子 **4f** 21.8 mg (50.0 μmol) と (en)Pd(NO₃)₂ 29.1 mg (100 μmol) を試験管に入れた。DMSO 2 ml に溶かしてから CHCl₃ 4 ml を加え後、CHCl₃ を過剰に加えることで白色沈殿を生じさせた。遠心分離器を用いて単離した。収量 48.0 mg (11.2 μmol), 収率 89.6%, 分解点 206 °C; ¹H NMR (δ , DMSO-*d*₆ : CDCl₃=1:2) 2.90(s, 32H), 6.13(s, 32H), 7.37-7.52(m, 40H) 7.54(d, *J* = 7.8 Hz, 16H), 7.71(d, *J* = 7.8 Hz, 16H), 9.54(s, 16H), 11.08(s, 8H); ¹³C NMR (δ , DMSO-*d*₆ : CDCl₃=1:2) 47.3, 126.9, 127.7, 129.8, 131.5, 132.2, 135.0, 135.5, 136.2, 136.5, 158.6, 159.1; ²⁹Si NMR (δ , DMSO-*d*₆ : CDCl₃ = 1:2) -14.7; Anal. Calcd for C₁₄₄H₁₆₀N₄₈O₄₈Pd₈Si₄: C, 40.27; H,

3.76; N, 15.65. Found: C, 40.03; H, 3.56; N, 15.67.

テトラキス [μ_4 -ジエチルビス(4-ピリミジン-5-イルフェニル)ゲルマン]-1:2:5:6 κ^4N,N',N'',N''' ; 2:3:6:7 κ^4N,N',N'',N''' ; 3:4:7:8 κ^4N,N',N'',N''' ; 4:1:8:5 κ^4N, N',N'',N''' ; - *octahedro* - オクタキス [(エチレンジアミン- κ^2N,N)パラジウム(II)]十六(硝酸塩) 3g の合成

配位子 4g 22.1 mg (50.0 μ mol) と (en)Pd(NO₃)₂ 29.1 mg (100 μ mol) を試験管に入れた。DMSO 2 ml に溶かしてから CHCl₃ 4 ml を加え後、CHCl₃ を過剰に加えることで白色沈殿を生じさせた。遠心分離器を用いて単離した。収量 47.5 mg (11.6 μ mol), 収率 92.8%, 分解点 185 °C; ¹H NMR (δ , DMSO-*d*₆ : CDCl₃=1:2) 1.01-1.35(m, 40H), 2.94(s, 32H), 6.15(s, 32H), 7.52(d, *J* = 8.0 Hz, 16H), 7.66(d, *J* = 8.0 Hz, 16H), 9.52(s, 16H), 11.06(s, 8H); ¹³C NMR (δ , DMSO-*d*₆ : CDCl₃=1:2) 3.6, 8.1, 47.3, 126.4, 126.7, 131.0, 134.9, 140.7, 158.4, 158.9; Anal. Calcd for C₁₁₂H₁₆₀Ge₄N₄₈O₄₈Pd₈: C, 32.90; H, 3.94; N, 16.44. Found: C, 33.10; H, 3.58; N, 16.36.

テトラキス [μ_4 -ジブチルビス(4-ピリミジン-5-イルフェニル)ゲルマン]-1:2:5:6 κ^4N,N',N'',N''' ; 2:3:6:7 κ^4N,N',N'',N''' ; 3:4:7:8 κ^4N,N',N'',N''' ; 4:1:8:5 κ^4N, N',N'',N''' ; - *octahedro* - オクタキス [(エチレンジアミン- κ^2N,N)パラジウム(II)]十六(硝酸塩) 3h の合成

配位子 4h 24.9 mg (50.0 μ mol) と (en)Pd(NO₃)₂ 29.1 mg (100 μ mol) を試験管に入れた。DMSO 2 ml に溶かしてから CHCl₃ 4 ml を加え後、CHCl₃ を過剰に加えることで白色沈殿を生じさせた。遠心分離器を用いて単離した。収量 39.3 mg (9.11 μ mol), 収率 72.9%, 分解点 211 °C; ¹H NMR (δ ,

DMSO- d_6 : CDCl₃=1:2) 0.86(m, 16H), 1.33(m, 56H) , 2.94(s, 32H), 6.15(s, 32H), 7.50(d, J = 7.8 Hz, 16H), 7.66(d, J = 7.8 Hz, 16H), 9.50(s, 16H), 11.06(s, 8H); ¹³C NMR (δ , DMSO- d_6 : CDCl₃=1:2) 11.4, 13.3, 25.4, 26.4, 47.3, 126.7, 131.0, 134.8, 134.9, 141.3, 158.4, 158.9; Anal. Calcd for C₁₂₈H₁₉₂Ge₄N₄₈O₄₈Pd₈: C, 35.65; H, 4.49; N, 15.59. Found: C, 35.36; H, 4.49; N, 15.20.

テトラキス[μ_4 -ジイソプロピルビス(4-ピリミジン-5-イルフェニル)ゲルマン]-1:2:5:6 κ^4N,N',N'',N''' ; 2:3:6:7 κ^4N,N',N'',N''' ; 3:4:7:8 κ^4N,N',N'',N''' ; 4:1:8:5 κ^4N, N',N'',N''' ; *octahedro* - オクタキス [(エチレンジアミン- κ^2N,N')パラジウム(II)]十六(硝酸塩) 3i の合成

配位子 4i 23.5 mg (50.0 μ mol)と(en)Pd(NO₃)₂ 29.1 mg (100 μ mol)を試験管に入れた。DMSO 2 ml に溶かしてから CHCl₃ 4 ml を加え後、CHCl₃ を過剰に加えることで白色沈殿を生じさせた。遠心分離器を用いて単離した。収量 51.2 mg(12.2 μ mol), 収率 97.6%, 分解点 173 °C; ¹H NMR(δ , DMSO- d_6 : CDCl₃=1:2) 1.54(d, J = 6.9 Hz, 48H), 1.92(sept, J = 6.9 Hz, 8H), 2.93(s, 32H), 6.13(s, 32H), 7.51(d, J = 8.0 Hz, 16H), 7.61(d, J = 8.0 Hz, 16H), 9.44(s, 16H), 11.07(s, 8H); ¹³C NMR (δ , DMSO- d_6 : CDCl₃=1:2) 11.9, 18.1, 47.3, 127.2, 131.8, 135.8, 135.9, 137.6, 138.5, 159.3; Anal. Calcd for C₁₂₀H₁₇₆Ge₄N₄₈O₄₈Pd₈: C, 34.31; H, 4.22; N, 16.00. Found: C, 34.33; H, 4.37; N, 16.12.

テトラキス[μ_4 -ジフェニルビス(4-ピリミジン-5-イルフェニル)ゲルマン]-1:2:5:6 κ^4N,N',N'',N''' ; 2:3:6:7 κ^4N,N',N'',N''' ; 3:4:7:8 κ^4N,N',N'',N''' ;

4:1:8:5 κ^4N, N',N'',N''' ; *octahedro* ・ オクタキス [(エチレンジアミン- κ^2N,N)パラジウム(II)]十六(硝酸塩) 3j の合成

配位子 4j 26.4 mg (50.0 μmol)と(en)Pd(NO₃)₂ 29.1 mg (100 μmol)を試験管に入れた。DMSO 2 ml に溶かしてから CHCl₃ 4 ml を加え後、CHCl₃ を過剰に加えることで白色沈殿を生じさせた。遠心分離器を用いて単離した。収量 50.1 mg(11.2 μmol), 収率 89.6%, 分解点 211 °C; ¹H NMR(δ , DMSO-*d*₆: CDCl₃=1:2) 2.91(s, 32H), 6.13(s, 32H), 7.44(m, 40H), 7.63(d, *J* = 7.7 Hz, 16H), 7.72(d, *J* = 7.7 Hz, 16H), 9.54(s, 16H), 11.07(s, 8H); ¹³C NMR (δ , DMSO-*d*₆: CDCl₃=1:2) 47.3, 127.2, 128.2, 129.3, 131.9, 133.5, 134.5, 134.9, 135.5, 138.4, 158.5, 159.1; Anal. Calcd for C₁₄₄H₁₆₀Ge₄N₄₈O₄₈Pd₈: C, 38.67; H, 3.61; N, 15.03. Found: C, 63.83; H, 4.63; N, 13.33.

ジメチルビス(4-ピリミジン-5-イルフェニル)シラン 4a の合成

磁気攪拌子が入った 50 ml ナス型シュレンクを、脱気乾燥、アルゴン置換し、ジメチルジ(4-ブロモフェニル)シラン ⁸⁾0.59 g(1.6 mmol)とジエチルエーテル 6 ml を入れた。冷メタノールと液体窒素をデュワーへ入れ、50 ml ナス型シュレンクを-78 °Cまで冷却し、ブチルリチウム 1.34 ml(3.21 mmol)を加え、-78 °Cで 0.5 時間保持したのち 0 °Cまで昇温させ、0.5 時間保った。再び-78 °Cまで冷却し、ホウ酸トリメチルを 0.20 ml(1.69 mmol)を少しずつ加えて-78 °Cで 0.5 時間保持したのち室温まで昇温させ、1 時間保った。そののち、純水を 2 ml 加え、低沸点留分を除去した。その後、炭酸カリウム 0.44 g(3.2 mmol)、5-ブロモピリミジン 0.51 g(3.2 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 0.06 g(0.05 mmol)、DME 8 ml を 50 ml

ナス型シュレンクに入れ、還流冷却管を取り付け、アルゴン雰囲気下、撹拌しながら 14 時間加熱還流した。その後クロロホルムを加え、氷水で加水分解したのち、飽和塩化ナトリウム水で洗った。無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒留去した。得られた反応混合物を 35-140 °C/0.09 mmHg においてクーゲルローアー蒸留し、さらに展開溶媒クロロホルム：アセトン=4：1 を用いてシリカゲルカラムで精製することにより目的物を得た。収量 0.39 g(1.1 mmol)。収率 69%。

white crystals; 融点 214.5-217.0 °C; ^1H NMR (δ , DMSO- d_6) 0.62(s, 6H), 7.58(d, $J=8.0$ Hz, 4H), 7.70(d, $J=8.0$ Hz, 4H), 8.95(s, 4H), 9.21(s, 2H); ^{13}C NMR(δ , CDCl_3) -2.5, 126.2, 133.9, 134.9, 135.0, 138.7, 154.6, 157.3; ^{29}Si NMR(δ , DMSO- d_6) -7.1; Anal. Calcd. for: C, 71.70; H, 5.47; N, 15.20. Found: C, 71.61; H, 5.53; N, 15.14.

ビス(4・ピリミジン・5・イルフェニル)ジメチルゲルマン 4b の合成

100 ml ナス型シュレンクを脱気乾燥アルゴン置換した。ジ(4・ブロモフェニル)ジメチルゲルマン 2.07 g (4.99 mmol)を入れ、ジエチルエーテル溶媒(60 ml)下で-90 °Cまで冷却し、ブチルリチウム 11 mmol を入れ、に 0 °Cまで昇温した。再び溶液を-90 °Cまで冷却した後、ホウ酸トリメチル 1.5 ml (11 mmol)を入れ、室温まで溶液を昇温させた。水を加え後、ジエチルエーテルを留去した。DME 溶媒(15 ml)下で 5・ブロモピリミジン 1.81 g(11.4 mmol)、炭酸カリウム 2.12 g (15.3 mmol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 0.66 g(0.57 mmol)を入れ、アルゴン置換した後、約 70 °Cに保ち一晚還流させた。得られた物質はクロロホルムで抽出し、溶媒を留去した。展開溶媒にクロロホルム：アセトン=4：1 を用いたシリカゲルカラム

で精製し、白色結晶を得た。このときの R_f 値は 0.34 だった。収量は 0.63 g (1.5 mmol)、収率 30%、融点 230-231 °C; ^1H NMR (δ , CDCl_3) 0.73(s, 6H), 7.57(d, $J=7.7$ Hz, 4H), 7.64(d, $J=7.7$ Hz, 4H), 8.94(s, 4H), 9.20(s, 2H); ^{13}C NMR (δ , CDCl_3) -3.2, 101.2, 126.6, 134.1, 134.6, 141.0, 154.8, 157.5; Calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{GeN}_4$: C, 63.97; H, 4.88; N, 13.56. Found: C, 63.83; H, 4.63; N, 13.33; MS (m/z , %) 414(M^+ , 2.39), 399 ($\text{M}^+\cdot\text{Me}$, 25).

ジエチルビス(4-ピリミジン-5-イルフェニル)シラン 4c の合成

100 ml ナス型シュレンクを脱気乾燥アルゴン置換した。ジ(4-ブロモフェニル)ジエチルシラン 1.99 g (5.00 mmol)を入れ、ジエチルエーテル溶媒(60 ml)下で-90 °Cまで冷却し BuLi 11 mmol を入れ、に 0 °Cまで昇温した。再び溶液を-90 °Cまで冷却した後、ホウ酸トリメチル 1.2 ml(10 mmol)を入れ、室温まで溶液を昇温させた。水を加え後、ジエチルエーテルを留去した。DME 溶媒(15 ml)下で 5-ブロモピリミジン 1.13 g(7.1 mmol)、炭酸カリウム 2.12 g (11.3 mmol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 0.7 g(0.61 mmol)を入れ、アルゴン置換した後、約 70 °Cに保ち一晚還流させた。得られた物質はクロロホルムで抽出し、溶媒を留去した。展開溶媒にクロロホルム：アセトン=4：1 を用いたシリカゲルカラムで精製し、白色結晶を得た。このときの R_f 値は 0.43 だった。収量 0.50 g(1.3 mmol)、収率 25%、融点 70-73 °C; ^1H NMR(δ , CDCl_3) 1.02-1.21(m, 10H), 7.67(d, $J=8.1$ Hz, 4H), 7.85(d, $J=8.1$ Hz, 4H), 8.96 (s, 4H), 9.21(s, 2H); ^{13}C NMR (δ , CDCl_3) 3.7, 7.3, 126.3, 134.1, 134.0, 135.9, 136.9, 154.9, 157.6; ^{29}Si NMR (δ , CDCl_3) -3.2; Anal. Calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Si}$: C, 72.69; H, 6.10; N, 14.13. Found: C, 72.41; H, 6.17; N, 14.22; MS (m/z , %) 369(M^+ , 7.14), 367($\text{M}^+\cdot\text{Et}$,

88), 339($M^+ - 2Et$, 100).

ジブチルビス(4-ピリミジン-5-イルフェニル)シラン 4d の合成

200 ml ナス型シュレンクを脱気乾燥アルゴン置換した。ジブチルジ(4-ブロモフェニル)シラン 2.27 g (5.00 mmol)を入れ、ジエチルエーテル溶媒(100 ml)下で-90 °Cまで冷却し BuLi 11 mmol を入れ、に 0 °Cまで昇温した。再び溶液を-90 °Cまで冷却した後、ホウ酸トリメチル 1.4 ml (11 mmol)を入れ、室温まで溶液を昇温させた。水を加え後、ジエチルエーテルを留去した。DME 溶媒(15 ml)下で 5-ブロモピリミジン 1.80 g(11.3 mmol)、炭酸カリウム 2.11 g (15.3 mmol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 0.70 g(0.61 mmol)を入れ、アルゴン置換した後、約 70 °Cに保ち一晩還流させた。得られた物質はクロロホルムで抽出し、溶媒を留去した。展開溶媒にクロロホルム：アセトン=4：1を用いたシリカゲルカラムで精製し、白色結晶を得た。このときの R_f 値は 0.44 だった。収量は 1.10 g(2.43 mmol)、収率 48.6%、融点 79 °C; 1H NMR (δ , $CDCl_3$) 0.88 (t, $J=6.8$ Hz, 6H), 1.12-1.41 (m, 12H), 7.57 (d, $J=8.0$ Hz, 4H), 7.65 (d, $J=8.0$ Hz, 4H), 8.95 (s, 4H), 9.20 (s, 2H); ^{13}C NMR (δ , $CDCl_3$) 11.9, 13.6, 25.7, 26.5, 126.2, 133.9, 134.8, 135.7, 137.3, 154.7, 157.4; ^{29}Si NMR (δ , $CDCl_3$) -5.9; Anal. Calcd for $C_{28}H_{32}N_4Si$: C, 72.29; H, 7.13; N, 12.38. Found: C, 72.00; H, 7.21; N, 12.33; MS (m/z , %) 452(M^+ , 5.12), 395($M^+ - Bu$, 30), 338($M^+ - 2Bu$, 100).

ジイソプロピルビス(4-ピリミジン-5-イルフェニル)シラン 4e の合成

50 ml ナス型シュレンクを脱気乾燥アルゴン置換した。ジ(4-ブロモフェニル)ジイソプロピルシラン 1.41 g (3.31 mmol)を入れ、ジエチルエーテル

溶媒(30 ml)下で-90 °Cまで冷却し BuLi 7 mmol を入れ、に 0 °Cまで昇温した。再び溶液を-90 °Cまで冷却した後、ホウ酸トリメチル 7 mmol を入れ、室温まで溶液を昇温させた。水を加え後、ジエチルエーテルを留去した。DME 溶媒(15 ml)下で 5-ブロモピリミジン 1.13 g(7.1 mmol)、炭酸カリウム 1.56 g (11.3 mmol)、テトラキストリホニルホスフィンパラジウム 0.45 g(0.39 mmol)を入れ、アルゴン置換した後、約 70 °Cに保ち一晚還流させた。得られた物質はクロロホルムで抽出し、溶媒を留去した。展開溶媒にクロロホルム：アセトン=4：1 を用いたシリカゲルカラムで精製し、白色結晶を得た。このときの R_f 値は 0.34 だった。収量 2.03 g(3.01 mmol)、収率 90.9%、融点 115 °C; ^1H NMR (δ , CDCl_3) 0.88(d, $J=6.8$ Hz, 12H), 1.12-1.41(m, 2H), 7.57(d, $J=8.0$ Hz, 4H), 7.65(d, $J=8.0$ Hz, 4H), 8.95(s, 4H), 9.20(s, 2H); ^{13}C NMR (δ , CDCl_3) 9.6, 17.3, 126.0, 133.9, 134.0, 134.9, 137.0, 154.8, 157.5; ^{29}Si NMR (δ , CDCl_3) 1.7; Anal. Calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Si}$: C, 73.54; H, 6.65; N, 13.19. Found: C, 73.67; H, 6.69; N, 13.41; MS (m/z , %) 424 (M^+ , 1.36), 381($\text{M}^+ - \text{Pr}$, 100), 339($\text{M}^+ - 2\text{Pr}$, 52).

ジフェニルビス(4-ピリミジン-5-イルフェニル)シラン 4f の合成

100 ml ナス型シュレンクを脱気乾燥アルゴン置換した。ジ(4-ブロモフェニル)ジフェニルシラン 1.52 g(3.08 mmol)を入れ、ジエチルエーテル溶媒(10 ml)下で-90 °Cまで冷却し BuLi 6 mmol を入れ、に 0 °Cまで昇温した。再び溶液を-90 °Cまで冷却した後、ホウ酸トリメチル 6 mmol を入れ、室温まで溶液を昇温させた。水を加え後、ジエチルエーテルを留去した。DME 溶媒(15 ml)下で 5-ブロモピリミジン 1.1 g(6.6 mmol)、炭酸カリウム 9.0 mmol、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 0.3 mmol を入れ、

アルゴン置換した後、約 90 °C に保ち一晚還流させた。得られた物質はクロロホルムで抽出し、溶媒を留去した。得られた物質をシリカゲルカラムで精製し白色結晶を得た。展開溶媒はクロロホルムとアセトンを 4 : 1 で混ぜ合わせたものを使用した。このときの R_f 値は 0.36 だった。収量 0.86 g (1.8 mmol)、収率 58%、分解点 169-173 °C; ^1H NMR (δ , CDCl_3) 7.39-7.74 (m, 18H), 8.97(s, 4H), 9.21(s, 2H); ^{13}C NMR (δ , CDCl_3) 126.5, 128.2, 130.7, 133.1, 134.0, 135.1, 136.3, 137.4, 155.0, 157.7; ^{29}Si NMR (δ , CDCl_3) -14.2; Anal. Calcd for $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Si}$: C, 78.02; H, 4.91; N, 11.37. Found: C, 78.15; H, 5.02; N, 11.32; MS (m/z , %) 492(M^+ , 100), 415(M^+ -Ph, 50), 338(M^+ -2Ph, 58.).

ジエチルビス(4-ピリミジン-5-イルフェニル)ゲルマン 4g の合成

200 ml ナス型シュレンクを脱気乾燥アルゴン置換した。ジ(4-ブロモフェニル)ジエチルゲルマン 2.21 g (5.00 mmol) を入れ、ジエチルエーテル溶媒 (100 ml) 下で -90 °C まで冷却し BuLi 11 mmol を入れ、に 0 °C まで昇温した。再び溶液を -90 °C まで冷却した後、ホウ酸トリメチル 1.5 ml (11 mmol) を入れ、室温まで溶液を昇温させた。水を加え後、ジエチルエーテルを留去した。DME 溶媒 (15 ml) 下で 5-ブロモピリミジン 1.81 g (11.4 mmol)、炭酸カリウム 2.12 g (15.3 mmol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 0.66 g (0.57 mmol) を入れ、アルゴン置換した後、約 70 °C に保ち一晚還流させた。得られた物質はクロロホルムで抽出し、溶媒を留去した。展開溶媒にクロロホルム : アセトン = 4 : 1 を用いたシリカゲルカラムで精製し、白色結晶を得た。このときの R_f 値は 0.34 だった。収量 1.07 g (2.42 mmol)、収率 48.5%、融点 60-61 °C; ^1H NMR (δ , CDCl_3) 1.14(t, J = 7.2 Hz, 6H),

1.34 (q, $J=7.2$ Hz, 4H), 7.57 (d, $J=8.1$ Hz, 4H), 7.62 (d, $J=8.1$ Hz, 4H), 8.95(s, 4H), 9.20(s, 2H); ^{13}C NMR(δ , CDCl_3) 5.0, 8.8, 126.5, 134.1, 134.5, 135.4, 139.2, 154.8, 157.5; Anal. Calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{GeN}_4$: C, 65.35; H, 5.48; N, 16.46; Found: C, 65.08; H, 5.19; N, 12.45; MS (m/z , %) 441(M^+ , 1.25), 412(M^+-Et , 100), 384(M^+-2Et , 42).

ジブチルビス(4-ピリミジン-5-イルフェニル)ゲルマン 4h の合成

200 ml ナス型シュレンクを脱気乾燥アルゴン置換した。ジ(4-ブロモフェニル)ブチルゲルマン 2.49 g (5.00 mmol)を入れ、ジエチルエーテル溶媒(100 ml)下で -90 °Cまで冷却し BuLi 11 mmol を入れ、に 0 °Cまで昇温した。再び溶液を -90 °Cまで冷却した後、ホウ酸トリメチル 1.4 ml (11 mmol)を入れ、室温まで溶液を昇温させた。水を加え後、ジエチルエーテルを留去した。DME 溶媒(15 ml)下で 5-ブロモピリミジン 1.84 g(11.6 mmol)、炭酸カリウム 2.23 g (16.1 mmol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 0.70 g(0.61 mmol)を入れ、アルゴン置換した後、約 70 °Cに保ち一晚還流させた。得られた物質はクロロホルムで抽出し、溶媒を留去した。展開溶媒にクロロホルム：アセトン=4：1 を用いたシリカゲルカラムで精製し、白色結晶を得た。このときの R_f 値は 0.33 だった。収量は 2.10 g(4.22 mmol)、収率 84.4%、融点 $59-60$ °C; ^1H NMR(δ , CDCl_3) 0.88(t, $J=7.2$ Hz, 6H), 1.30-1.45(m, 12H), 7.56(d, $J=8.3$ Hz, 4H), 7.61(d, $J=8.3$ Hz, 4H), 8.95(s, 4H), 9.19(s, 2H); ^{13}C NMR(δ , CDCl_3) 13.0, 13.6, 26.3, 27.8, 126.5, 134.1, 134.4, 135.4, 139.8, 154.8, 157.5; Anal. Calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{GeN}_4$: C, 67.64; H, 6.49; N, 11.27. Found: C, 67.59; H, 46.48; N, 11.11; MS (m/z , %) 498(M^+ , 0.64), 441(M^+-Bu , 75), 384(M^+-2Bu , 100).

ジイソプロピルビス(4-ピリミジン-5-イルフェニル)ゲルマン 4i の合成

100 ml ナス型シュレンクを脱気乾燥アルゴン置換した。ジ(4-ブロモフェニル)ジイソプロピルゲルマン 2.38 g (5.06 mmol)を入れ、ジエチルエーテル溶媒(60 ml)下で-90 °Cまで冷却し BuLi 11 mmol を入れ、に 0 °Cまで昇温した。再び溶液を-90 °Cまで冷却した後、ホウ酸トリメチル 1.4 ml (11 mmol)を入れ、室温まで溶液を昇温させた。水を加え後、ジエチルエーテルを留去した。DME 溶媒(15 ml)下で 5-ブロモピリミジン 1.78 g(11.2 mmol)、炭酸カリウム 2.31 g (16.7 mmol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 0.70 g(0.61 mmol)を入れ、アルゴン置換した後、約 70°Cに保ち一晚還流させた。得られた物質はクロロホルムで抽出し、溶媒を留去した。展開溶媒にクロロホルム:アセトン=9:1 を用いたシリカゲルカラムで精製し、白色結晶を得た。このときの R_f 値は 0.16 だった。収量は 1.17 g(2.94 mmol)、収率 58.1%、融点 116-118 °C; ^1H NMR (δ , CDCl_3) 1.03 (d, $J = 7.2$ Hz, 12H), 1.90 (sept, $J = 7.2$ Hz, 2H), 7.58 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H), 7.61 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H), 8.97 (s, 4H), 9.20 (s, 2H); ^{13}C NMR (δ , CDCl_3) 13.4, 18.7, 123.5, 131.2, 134.2, 137.0; Anal. Calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{GeN}_4$: C, 66.56; H, 6.02; N, 11.94. Found: C, 66.83; H, 6.13; N, 11.99; MS (m/z , %) 470 (M^+ , 0.71), 427($\text{M}^+\text{-Pr}$, 100), 384($\text{M}^+\text{-2Pr}$, 53).

ジフェニルビス(4-ピリミジン-5-イルフェニル)ゲルマン 4j の合成

100ml ナス型シュレンクを脱気乾燥アルゴン置換した。ジ(4-ブロモフェニル)ジフェニルゲルマン 2.69 g (4.99 mmol)を入れ、ジエチルエーテル溶媒(60 ml)下で-90 °Cまで冷却し BuLi 11 mmol を入れ、に 0 °Cまで昇温し

た。再び溶液を-90 °Cまで冷却した後、ホウ酸トリメチル 1.2 ml (11 mmol) を入れ、室温まで溶液を昇温させた。水を加え後、ジエチルエーテルを留去した。DME 溶媒(15 ml)下で 5-ブロモピリミジン 1.30 g(8.17 mmol)、炭酸カリウム 2.23 g (16.1 mmol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 0.70 g(0.61 mmol)を入れ、アルゴン置換した後、約 70 °Cに保ち一晚還流させた。得られた物質はクロロホルムで抽出し、溶媒を留去した。展開溶媒にクロロホルム：アセトン = 4：1 を用いたシリカゲルカラムで精製し、白色結晶を得た。このときの R_f 値は 0.52 だった。収量 1.70 g(3.16 mmol)、収率 63.2%、分解点 160 °C; ^1H NMR (δ , CDCl_3) 7.42-7.71 (m, 18H), 8.96 (s, 4H), 9.20 (s, 2H); ^{13}C NMR (δ , CDCl_3) 126.8, 128.6, 129.6, 134.1, 135.0, 135.1, 135.3, 136.4, 137.2, 154.9, 157.7; Anal. Calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{GeN}_2$: C, 19.17; H, 4.49; N, 7.33. Found: C, 19.25; H, 4.53; N, 7.18; MS (m/z , %) 538(M^+ , 21), 461($\text{M}^+\text{-Ph}$, 29), 384($\text{M}^+\text{-2Ph}$, 54).

ヘキサキス[μ_4 -1,4-ビス(4-ピリミジン-5-イルフェニルジメチルシリルメチル)ベンゼン] -1:2:9:12 $\kappa^4\text{N,N',N'',N''''}$; 2:3:12:11 $\kappa^4\text{N,N',N'',N''''}$; 3:4:7:6 $\kappa^4\text{N,N',N'',N''''}$; 4:1:6:5 $\kappa^4\text{N,N',N'',N''''}$; 7:8:11:10 $\kappa^4\text{N,N',N'',N''''}$; 8:5:10:9 $\kappa^4\text{N,N',N'',N''''}$; - *triangular prism* - ドデカキス[(エチレンジアミン- $\kappa^2\text{N,N}$)パラジウム(II)]二十四(硝酸塩) 5 の合成

(en) $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 8.4 mg(29 μmol)、1,4-ビス[(5-ピリミジルフェニル)ジメチルシリルメチル]ベンゼン 6 6.6 mg(13 μmol)を試験管中で混合し DMSO 0.2 ml に溶かした後 CHCl_3 を 0.4 ml 加え、室温で 1 日結晶化させた。無色透明結晶が得られたので、遠心分離機にかけて結晶を沈殿させた。上澄み溶液を取り除き、 CHCl_3 を加え再び遠心分離機にかけた。上澄み溶液を取り除

き、 CHCl_3 を加え再び遠心分離機にかける作業を3回繰り返してから、減圧乾燥した。淡黄色結晶、収量 14 mg (2.1 μmol)、収率 97%、分解点 約 200 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR(δ , $\text{DMSO}-d_6$: $\text{CDCl}_3=1:2$) 0.15(s, 36H), 0.29(s, 36H), 2.04-2.07(m, 24H), 2.54(s, 48H), 5.86(brs, 24H), 6.11(brs, 12H), 6.30(brs, 12H), 6.42(s, 24H), 7.29-7.30(m, 24H) 7.63-7.67(m, 24H), 9.88(s, 12H), 10.05(s, 12H), 10.28(s, 12H); ^{29}Si NMR(δ , $\text{DMSO}-d_6$: $\text{CDCl}_3=1:2$) -4.3; Anal. Calcd for $\text{C}_{216}\text{H}_{300}\text{N}_{72}\text{O}_{72}\text{Pd}_{12}\text{Si}_{12}$: C, 38.89; H, 4.53; N, 15.12. Found: C, 38.99; H, 4.39; N, 14.91.

1,4-ビス(4-ピリミジン-5-イルフェニルジメチルシリルメチル)ベンゼン 6 の合成

磁気攪拌子が入った 50 ml ナス型シュレンクを、脱気乾燥、アルゴン置換し、1,4-ビス[(4-ブロモフェニルジメチルシリル)メチル]ベンゼン **8** 2.2 g(4.1 mmol)とジエチルエーテル 10 mlを入れた。冷メタノールと液体窒素をデュワーへ入れ、50 ml ナス型シュレンクを -78°C まで冷却し、ブチルリチウム 4.7 ml(9.0 mmol)を加え、 -78°C で 0.5 時間保持したのち 0°C まで昇温させ、氷浴にて 0°C を 0.5 時間保った。再び -78°C まで冷却し、ホウ酸トリメチルを 0.97 ml(8.2 mmol)を少しずつ加えて -78°C で 0.5 時間保持したのち室温まで昇温させ、1 時間保った。そののち、純水を 10 ml 加え、低沸点留分を除去した。その後、炭酸カリウム 1.1 g(8.2 mmol)、5-ブロモピリミジン 0.51 g(3.2 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 0.15 g(0.13 mmol)、DME 20 ml を 50 ml ナス型シュレンクに入れ、還流冷却管を取り付け、アルゴン雰囲気下、攪拌しながら 13 時間加熱還流した。その後クロロホルムを加え、氷水で加水分解したのち、クロロホルム、

飽和塩化ナトリウム水で洗った。無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒留去した。得られた反応混合物を展開溶媒クロロホルム：アセトン＝5：1を用いてシリカゲルカラムで精製した。収量 1.3 g (2.4 mmol)、収率 58%、yellow crystals; 融点 103-105 °C; ^1H NMR (δ , CDCl_3) 0.19(s, 12H), 2.18(s, 4H), 6.67(s, 4H), 7.51(m, 8H), 8.90(s, 4H), 9.08(s, 2H); Anal. Calcd for $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{Si}_2$: C, 72.41; H, 6.46; N, 10.55. Found: C, 72.21; H, 6.49; N, 10.56.

ジ(4-ブロモフェニル)ジメチルゲルマン 7b の合成

100 ml ナス型シュレンクを脱気乾燥、アルゴン置換した。1,4-ジブロモベンゼン 7.08 g (30.0 mmol)を入れジエチルエーテル溶媒下(60 ml)で-90 °Cに冷却した後、BuLi 31 mmolを滴下し、0 °Cまで昇温させた。再び-90 °Cに冷却し、ジメチルジクロロゲルマン 2.60 g (15.0 mmol)を加え、室温まで昇温させた。得られた物質はクロロホルムで抽出し、溶媒を留去した。展開溶媒にヘキサンを用いてシリカゲルカラムで精製し、白色固体を得た。このとき R_f 値は 0.58 であった。収量 4.57 g (11.0 mmol)、収率 73.5%、融点 67-68 °C; ^1H NMR (δ , CDCl_3) 0.60 (s, 6H), 7.27 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 7.45(d, J = 8.4 Hz, 4H); ^{13}C NMR (δ , CDCl_3) -3.2, 123.5, 131.3, 135.1, 138.4; Anal. Calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{Ge}$: C, 40.55; H, 3.40. Found: C, 40.56; H, 3.65; MS (m/z , %) 414(M^+ , 9.4), 399($\text{M}^+ - \text{Et}$, 100).

ジ(4-ブロモフェニル)ジエチルシラン 7c の合成

200 ml ナス型シュレンクを脱気乾燥、アルゴン置換した。1,4-ジブロモベンゼン 7.23 g (30.6 mmol)を入れジエチルエーテル溶媒下(100ml)で-90 °C

に冷却した後、BuLi 31 mmol を滴下し、0 °C まで昇温させた。再び -90 °C に冷却し、ジエチルジクロロシラン 2.36 g (15.0 mmol) を加え、室温まで昇温させた。得られた物質はクロロホルムで抽出し、溶媒を留去した。展開溶媒にヘキサンを用いてシリカゲルカラムで精製し無色透明の粘性を有する液体を得た。このとき R_f 値は 0.56 であった。収量 3.76 g (9.44 mmol)、収率 62.9%、 ^1H NMR (δ , CDCl_3) 0.92-1.08 (m, 10H), 7.31 (d, $J=8.4$ Hz, 4H), 7.47 (d, $J=8.4$ Hz, 4H); ^{13}C NMR (δ , CDCl_3) 3.7, 7.2, 124.2, 131.0, 134.3, 136.3; ^{29}Si NMR (δ , CDCl_3) -2.2; Anal. Calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{Si}$: C, 48.26; H, 4.56. Found: C, 48.07; H, 4.81; MS (m/z , %) 398(M^+ , 10), 369($\text{M}^+ - \text{Et}$, 100), 340($\text{M}^+ - 2\text{Et}$, 40).

ジ(4-ブロモフェニル)ジブチルシラン 7d の合成

200 ml ナス型シュレンクを脱気乾燥、アルゴン置換した。1,4-ジブロモベンゼン 9.45 g (40.0 mmol) を入れジエチルエーテル溶媒下 (100 ml) で -90 °C に冷却した後、BuLi 41 mmol を滴下し、0 °C まで昇温させた。再び -90 °C に冷却し、ジブチルジクロロシラン 4.26 g (20.0 mmol) を加え、室温まで昇温させた。得られた物質はクロロホルムで抽出し、溶媒を留去した。展開溶媒にヘキサンを用いてシリカゲルカラムで精製し白色結晶を得た。このとき R_f 値は 0.63 であった。収量 6.82 g (13.7 mmol)、収率 68.5%、融点 52-53 °C; ^1H NMR (δ , CDCl_3) 0.84 (t, $J=7.2$ Hz, 6H), 0.98-1.35 (m, 12H), 7.29 (d, $J=8.3$ Hz, 4H), 7.46 (d, $J=8.3$ Hz, 4H); ^{13}C NMR (δ , CDCl_3) 12.0, 13.7, 25.7, 26.6, 124.1, 131.0, 134.9, 136.3; ^{29}Si NMR (δ , CDCl_3) -5.6; Anal. Calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{Br}_2\text{Si}$: C, 52.87; H, 5.77. Found: C, 52.90; H, 6.08; MS (m/z , %) 454(M^+ , 0.28), 397($\text{M}^+ - \text{Bu}$, 41), 340($\text{M}^+ - 2\text{Bu}$, 100).

ジ(4-ブロモフェニル)ジイソプロピルプロピルシラン 7e の合成

200 ml ナス型シュレンクを脱気乾燥、アルゴン置換した。1,4-ジブロモベンゼン 7.15 g(30.3 mmol)を入れジエチルエーテル溶媒下(100 ml)で-90 °Cに冷却した後、BuLi 31 mmol を滴下し、0 °Cまで昇温させた。再び-90 °Cに冷却し、ジクロロジイソプロピルシラン 2.41 g (13.0 mmol)を加え、室温まで昇温させた。得られた物質はクロロホルムで抽出し、溶媒を留去した。展開溶媒にヘキサンを用いてシリカゲルカラムで精製し白色結晶を得た。このとき R_f 値は 0.63 であった。収量 2.03 g(4.76 mmol)、収率 36.6%、融点 79-80 °C; ^1H NMR (δ , CDCl_3) 0.90(d, J = 7.2 Hz, 12H), 1.52 (sep, J = 7.2 Hz, 2H), 7.32 (d, J = 5.2 Hz, 4H), 7.50 (d, J = 5.2 Hz, 4H); ^{13}C NMR (δ , CDCl_3) 9.4, 17.3, 124.3, 130.9, 131.4, 137.6; ^{29}Si NMR (δ , CDCl_3) 1.9; Anal. Calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{Si}$: C, 50.72; H, 5.20. Found: C, 80.81; H, 5.36; MS (m/z , %) 426(M^+ , 2.49), 383($\text{M}^+ - \text{Pr}$, 100), 340($\text{M}^+ - \text{Br}$, 48).

ジ(4-ブロモフェニル)ジフェニルシラン 7f の合成

100 ml ナス型シュレンクを脱気乾燥、アルゴン置換した。1,4-ジブロモベンゼン 7.08 g(30.0 mmol)を入れジエチルエーテル溶媒下(60 ml)で-90 °Cに冷却した後、BuLi 31 mmol を滴下し、0 °Cまで昇温させた。再び-90 °Cに冷却し、ジクロロジフェニルゲルマン 4.5 g(15 mmol)を加え、室温まで昇温させた。得られた物質は溶液に水を加えた後、クロロホルムで抽出し、溶媒を留去した結果、粘性のある黄色液体を得た。得られた物質はシリカゲルカラムで精製し、白色結晶を得た。展開溶媒はクロロホルムを使用し、 R_f 値は 0.98 だった。収量 2.93 g(5.92 mmol)、収率 40%、分解点 157 °C; ^1H

NMR(δ , CDCl_3) 7.37-7.51(m, 18H); ^{13}C NMR (δ , CDCl_3) 125.0, 128.1, 123.0, 131.2, 132.6, 133.0, 136.2, 137.8; ^{29}Si NMR (δ , CDCl_3) -14.0; Anal. Calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{Si}$: C, 58.32; H, 3.67. Found: C, 58.42; H, 3.50; MS (m/z , %) 536(M^+ , 3.68), 460($\text{M}^+\text{-Ph}$, 35), 382($\text{M}^+\text{-2Ph}$, 100).

ジ(4-ブロモフェニル)ジエチルゲルマン 7g の合成

100 ml ナス型シュレンクを脱気乾燥、アルゴン置換した。1,4-ジブロモベンゼン 7.13 g(30.2 mmol)を入れジエチルエーテル溶媒下(60 ml)で -90°C に冷却した後、BuLi 31 mmol を滴下し、 0°C まで昇温させた。再び -90°C に冷却し、ジクロロジエチルゲルマン 3.02 g(15.0 mmol)を加え、室温まで昇温させた。得られた物質はクロロホルムで抽出し、溶媒を留去した。展開溶媒にヘキサンを用いてシリカゲルカラムで精製し無色透明の粘性液体を得た。このとき R_f 値は 0.58 であった。収量 5.60 g(12.6 mmol)、収率 84.0%、 ^1H NMR(δ , CDCl_3) 1.45 (t, $J = 7.6$ Hz, 6H), 1.21 (q, $J = 7.6$ Hz, 4H), 7.25 (d, $J = 8.1$ Hz, 4H), 7.46 (d, $J = 8.1$ Hz, 4H); ^{13}C NMR (δ , CDCl_3) 5.0, 8.8, 123.5, 131.2, 135.9, 136.4; Anal. Calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{Ge}$: C, 43.41; H, 4.10. Found: C, 43.59; H, 4.30; MS (m/z , %) 413($\text{M}^+\text{-Et}$, 100), 384 (M^+ , 50), 305($\text{M}^+\text{-Br}$, 5.46), 229($\text{M}^+\text{-C}_6\text{H}_4$, 39).

ジ(4-ブロモフェニル)ジブチルゲルマン 7h の合成

200 ml ナス型シュレンクを脱気乾燥、アルゴン置換した。1,4-ジブロモベンゼン 7.07 g(30.0 mmol)を入れジエチルエーテル溶媒下(100 ml)で -90°C に冷却した後、BuLi 31 mmol を滴下し、 0°C まで昇温させた。再び -90°C に冷却し、ジブチルジクロロゲルマン 3.6 g (14 mmol)を加え、室温

まで昇温させた。得られた物質はクロロホルムで抽出し、溶媒を留去した。展開溶媒にヘキサンを用いてシリカゲルカラムで精製し白色結晶を得た。このとき R_f 値は 0.62 であった。収量 4.9 g(9.8 mmol)、収率 70%、融点 60-61 °C; ^1H NMR(δ , CDCl_3) 0.84(t, $J=7.1$ Hz, 6H), 1.18-1.32 (m, 12H), 7.25 (d, $J=8.1$ Hz, 4H), 7.46 (d, $J=8.1$ Hz, 4H); ^{13}C NMR (δ , CDCl_3) 12.9, 13.6, 26.3, 27.2, 123.4, 131.2, 133.1, 135.9, 137.1; Anal. Calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{Br}_2\text{Ge}$: C, 48.15; H, 5.25. Found: C, 47.92; H, 5.54; MS (m/z , %) 498(M^+ , 87), 441($\text{M}^+\cdot\text{Bu}$, 100).

ジ(4-ブロモフェニル)ジイソプロピルプロピルゲルマン 7i の合成

100 ml ナス型シュレンクを脱気乾燥、アルゴン置換した。1,4-ジブロモベンゼン 9.64 g(40.9 mmol)を入れジエチルエーテル溶媒下(60 ml)で-90 °Cに冷却した後、BuLi 41 mmol を滴下し、0 °Cまで昇温させた。再び-90 °Cに冷却し、ジクロロジイソプロピルゲルマン 4.6 g(20 mmol)を加え、室温まで昇温させた。得られた物質はクロロホルムで抽出し、溶媒を留去した。展開溶媒にヘキサンを用いてシリカゲルカラムで精製し白色結晶を得た。このとき R_f 値は 0.59 であった。収量 6.1 g(13 mmol)、収率 65%、融点 63-64 °C; ^1H NMR(δ , CDCl_3) 1.03 (d, $J=7.5$ Hz, 12H), 1.77 (sept, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.25 (d, $J=8.1$ Hz, 4H), 7.86 (d, $J=8.1$ Hz, 4H); ^{13}C NMR (δ , CDCl_3) 13.4, 18.7, 123.5, 131.1, 134.2, 137.0; Anal. Calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{Ge}$: C, 45.92; H, 4.71. Found: C, 45.82; H, 4.68; MS (m/z , %) 427($\text{M}^+\cdot\text{Pr}$, 100), 385 ($\text{M}^+\cdot 2\text{Pr}$, 42).

ジ(4-ブロモフェニル)ジフェニルゲルマン 7j の合成

100 ml ナス型シュレンクを脱気乾燥、アルゴン置換した。1,4-ジブロモベンゼン 7.23 g(30.6 mmol)を入れジエチルエーテル溶媒下(60 ml)で-90 °Cに冷却した後、BuLi 31 mmolを滴下し、0 °Cまで昇温させた。再び-90 °Cに冷却し、ジクロロジフェニルゲルマン 4.5 g(15 mmol)を加え、室温まで昇温させた。得られた物質はクロロホルムで抽出し、溶媒を留去した。クーゲルローで精製し、白色の結晶を得た。収量 6.3 g(12 mmol)、収率 78%、融点 156-158 °C; ^1H NMR(δ , CDCl_3) 7.33-7.51(m, 18H); ^{13}C NMR (δ , CDCl_3) 124.3, 128.5, 129.5, 131.5, 134.5, 134.9, 135.2, 136.8; Anal. Calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{Ge}$: C, 53.50; H, 3.37. Found: C, 53.79; H, 3.15; MS (m/z , %) 492(M^+ , 55), 415(M^+-Ph , 84), 337(M^+-2Ph , 100).

1,4-ビス[(4-ブロモフェニルジメチルシリル)メチル]ベンゼン 8 の合成

脱気乾燥、アルゴン置換した 50 ml ナス型シュレンク管に 1,4-ジブロモベンゼン 4.72 g(20.0 mmol)とジエチルエーテル 20 mlを入れた。冷メタノールと液体窒素をデュワーへ入れ、50 ml ナス型シュレンク管を-104 °Cまで冷却し、ブチルリチウム 20.0 mmolを加え、0 °Cまで昇温させ、0.5 時間保ったあと、再び-98 °Cまで冷却し、1,4-ビス[(クロロジメチルシリル)メチル]ベンゼン⁹⁾ 2.33 g (8.00 mmol)をジエチルエーテル 10 mlに溶かしてから少しずつ加え、16.5 時間昇温させながら攪拌した。その後クロロホルムを加え氷水で加水分解し、クロロホルムで2回、炭酸水素ナトリウム、純水、飽和塩化ナトリウム水の順で洗った。そして、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒留去したところ、茶褐色の油状液体が得られた。展開溶媒にヘキサンを用いてシリカゲルカラムで精製した。その後、展開溶媒にヘキサン：クロロホルム=5：1を用いて再びシリカゲルカラムで精製し、得られた結晶

をメタノールで再結晶した。収量 2.19 g(4.11 mmol)、収率 41.4%、white crystals; 融点 85.8-87.2 °C; ¹H NMR (δ , CDCl₃) 0.20(s, 12H), 2.19(s, 4H), 6.65(s, 4H), 7.20(d, J =8.4 Hz, 4H), 7.41(d, J =8.4 Hz, 4H); GC-MS (m/z, %) 532(M⁺, 22), 215(M⁺-BrC₆H₄Me₂SiCH₂C₆H₄CH₂, 100); Anal. Calcd for C₂₄H₂₈GeBr₂Si₂: C, 54.14; H, 5.30. Found: C, 54.24; H, 5.15.

表2-2. Crystal data and structure refinement for **2a**.

Identification code	Me ₂ Si(C ₄ H ₃ N ₂) ₂
Empirical formula	C ₁₀ H ₁₂ N ₄ Si
Formula weight	216.33
Temperature	120 K
Wavelength	0.71070 Å
Crystal system	triclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$
Unit cell dimensions	$a = 6.3300(11)$ Å $\alpha = 89.533(11)^\circ$. $b = 6.4310(11)$ Å $\beta = 83.623(12)^\circ$. $c = 27.197(3)$ Å $\gamma = 90.005(8)^\circ$.
Volume	1100.3(3) Å ³
<i>Z</i>	4
Density (calculated)	1.306 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.186 mm ⁻¹

F(000)	456
Crystal size	0.40 x 0.10 x 0.10 mm ³
Theta range for data collection	3.24 to 23.34°.
Index ranges	0<=h<=7, -7<=k<=7, -26<=l<=28
Reflections collected	2823
Independent reflections	2823 [R(int) = 0.0000]
Completeness to theta = 23.34°	89.1 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2823 / 0 / 267
Goodness-of-fit on F ²	2.320
Final <i>R</i> indices [I>2sigma(I)]	<i>R</i> 1 = 0.0932, w <i>R</i> 2 = 0.3340
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.1345, w <i>R</i> 2 = 0.3530
Largest diff. peak and hole	0.420 and -0.345 e.Å ⁻³

表2-3. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2)_2$. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Si(1)	2284(4)	-1794(4)	6225(1)	19(1)
Si(2)	7712(4)	1782(4)	8773(1)	18(1)
N(1)	6963(11)	1332(13)	6898(2)	20(2)
N(2)	3688(12)	2632(15)	7244(3)	30(2)
N(3)	5976(12)	-6742(14)	5659(2)	28(2)
N(4)	7463(11)	-3689(13)	5250(2)	22(2)
N(5)	2986(14)	-1409(16)	8149(3)	39(2)
N(6)	6386(13)	-2618(13)	7738(2)	25(2)
N(7)	3999(12)	6763(13)	9333(3)	30(2)
N(8)	2526(12)	3692(14)	9731(3)	29(2)
C(1)	988(14)	-81(16)	5796(3)	27(2)
C(2)	392(15)	-3498(16)	6612(3)	28(2)
C(3)	3683(14)	-102(15)	6637(3)	20(2)
C(4)	5922(15)	48(17)	6608(3)	26(2)
C(5)	5788(15)	2572(16)	7163(3)	28(2)
C(6)	2778(13)	1373(16)	6989(3)	23(2)
C(7)	4390(13)	-3405(15)	5855(3)	18(2)

C(8)	4494(15)	-5581(15)	5902(3)	25(2)
C(9)	7418(14)	-5710(16)	5355(3)	26(2)
C(10)	5933(13)	-2567(16)	5517(3)	22(2)
C(11)	8994(14)	78(16)	9211(3)	23(2)
C(12)	9626(13)	3532(15)	8394(3)	22(2)
C(13)	6252(13)	63(15)	8352(3)	17(2)
C(14)	4058(13)	-65(16)	8384(3)	22(2)
C(15)	4293(16)	-2609(16)	7806(3)	28(2)
C(16)	7480(14)	-1178(15)	8015(3)	20(2)
C(17)	5645(13)	3420(15)	9138(3)	18(2)
C(18)	5482(15)	5541(16)	9082(3)	24(2)
C(19)	2603(14)	5746(16)	9651(3)	25(2)
C(20)	4056(14)	2578(16)	9492(3)	24(2)

表2-4. Bond lengths [Å] and angles [deg] for 2a.

Si(1)-C(2)	1.855(9)
Si(1)-C(1)	1.856(10)
Si(1)-C(3)	1.861(9)
Si(1)-C(7)	1.893(9)
Si(2)-C(11)	1.862(10)
Si(2)-C(12)	1.871(8)
Si(2)-C(17)	1.880(9)
Si(2)-C(13)	1.910(8)
N(1)-C(5)	1.265(12)
N(1)-C(4)	1.366(12)
N(2)-C(6)	1.251(13)
N(2)-C(5)	1.323(12)
N(3)-C(8)	1.320(13)
N(3)-C(9)	1.336(12)
N(4)-C(9)	1.328(13)
N(4)-C(10)	1.356(11)
N(5)-C(14)	1.313(13)
N(5)-C(15)	1.411(12)
N(6)-C(15)	1.317(12)

N(6)·C(16)	1.426(12)
N(7)·C(19)	1.333(11)
N(7)·C(18)	1.353(12)
N(8)·C(20)	1.320(12)
N(8)·C(19)	1.337(13)
C(1)·H(1A)	0.9600
C(1)·H(1B)	0.9601
C(1)·H(1C)	0.9600
C(2)·H(2A)	0.9601
C(2)·H(2B)	0.9598
C(2)·H(2C)	0.9601
C(3)·C(4)	1.414(12)
C(3)·C(6)	1.427(12)
C(4)·H(4)	0.9599
C(5)·H(5)	0.9600
C(6)·H(6)	0.9600
C(7)·C(10)	1.371(11)
C(7)·C(8)	1.406(14)
C(8)·H(8)	0.9601
C(9)·H(9)	0.9600
C(10)·H(10)	0.9599
C(11)·H(11A)	0.9600
C(11)·H(11B)	0.9600
C(11)·H(11C)	0.9601

C(12)·H(12A)	0.9600
C(12)·H(12B)	0.9601
C(12)·H(12C)	0.9599
C(13)·C(14)	1.385(12)
C(13)·C(16)	1.390(12)
C(14)·H(14)	0.9600
C(15)·H(15)	0.9600
C(16)·H(16)	0.9600
C(17)·C(18)	1.377(14)
C(17)·C(20)	1.416(12)
C(18)·H(18)	0.9601
C(19)·H(19)	0.9600
C(20)·H(20)	0.9600

C(2)·Si(1)·C(1)	113.5(4)
C(2)·Si(1)·C(3)	109.0(4)
C(1)·Si(1)·C(3)	107.7(4)
C(2)·Si(1)·C(7)	110.5(4)
C(1)·Si(1)·C(7)	108.9(4)
C(3)·Si(1)·C(7)	106.9(4)
C(11)·Si(2)·C(12)	113.5(4)
C(11)·Si(2)·C(17)	108.6(4)
C(12)·Si(2)·C(17)	108.9(4)
C(11)·Si(2)·C(13)	108.5(4)

C(12)·Si(2)·C(13)	110.1(4)
C(17)·Si(2)·C(13)	107.0(4)
C(5)·N(1)·C(4)	115.2(8)
C(6)·N(2)·C(5)	113.8(8)
C(8)·N(3)·C(9)	115.4(9)
C(9)·N(4)·C(10)	114.3(7)
C(14)·N(5)·C(15)	113.0(8)
C(15)·N(6)·C(16)	117.6(7)
C(19)·N(7)·C(18)	114.6(8)
C(20)·N(8)·C(19)	116.5(8)
Si(1)·C(1)·H(1A)	109.4
Si(1)·C(1)·H(1B)	109.3
H(1A)·C(1)·H(1B)	109.5
Si(1)·C(1)·H(1C)	109.8
H(1A)·C(1)·H(1C)	109.5
H(1B)·C(1)·H(1C)	109.5
Si(1)·C(2)·H(2A)	109.8
Si(1)·C(2)·H(2B)	108.9
H(2A)·C(2)·H(2B)	109.5
Si(1)·C(2)·H(2C)	109.7
H(2A)·C(2)·H(2C)	109.5
H(2B)·C(2)·H(2C)	109.5
C(4)·C(3)·C(6)	108.5(7)
C(4)·C(3)·Si(1)	123.2(6)

C(6)·C(3)·Si(1)	128.0(6)
N(1)·C(4)·C(3)	123.6(8)
N(1)·C(4)·H(4)	119.5
C(3)·C(4)·H(4)	116.9
N(1)·C(5)·N(2)	129.0(8)
N(1)·C(5)·H(5)	119.9
N(2)·C(5)·H(5)	111.0
N(2)·C(6)·C(3)	129.2(8)
N(2)·C(6)·H(6)	120.0
C(3)·C(6)·H(6)	110.8
C(10)·C(7)·C(8)	114.2(8)
C(10)·C(7)·Si(1)	123.3(7)
C(8)·C(7)·Si(1)	122.5(6)
N(3)·C(8)·C(7)	124.0(8)
N(3)·C(8)·H(8)	119.7
C(7)·C(8)·H(8)	116.4
N(4)·C(9)·N(3)	127.6(9)
N(4)·C(9)·H(9)	113.0
N(3)·C(9)·H(9)	119.4
N(4)·C(10)·C(7)	124.3(9)
N(4)·C(10)·H(10)	119.7
C(7)·C(10)·H(10)	116.0
Si(2)·C(11)·H(11A)	109.4
Si(2)·C(11)·H(11B)	109.8

H(11A)·C(11)·H(11B)	109.5
Si(2)·C(11)·H(11C)	109.2
H(11A)·C(11)·H(11C)	109.5
H(11B)·C(11)·H(11C)	109.5
Si(2)·C(12)·H(12A)	109.6
Si(2)·C(12)·H(12B)	109.6
H(12A)·C(12)·H(12B)	109.5
Si(2)·C(12)·H(12C)	109.3
H(12A)·C(12)·H(12C)	109.5
H(12B)·C(12)·H(12C)	109.5
C(14)·C(13)·C(16)	119.4(7)
C(14)·C(13)·Si(2)	123.0(6)
C(16)·C(13)·Si(2)	117.5(6)
N(5)·C(14)·C(13)	125.3(9)
N(5)·C(14)·H(14)	119.8
C(13)·C(14)·H(14)	114.9
N(6)·C(15)·N(5)	127.0(8)
N(6)·C(15)·H(15)	112.8
N(5)·C(15)·H(15)	120.2
C(13)·C(16)·N(6)	117.2(8)
C(13)·C(16)·H(16)	123.0
N(6)·C(16)·H(16)	119.7
C(18)·C(17)·C(20)	113.1(8)
C(18)·C(17)·Si(2)	123.8(6)

C(20)-C(17)-Si(2)	123.1(7)
N(7)-C(18)-C(17)	125.4(8)
N(7)-C(18)-H(18)	119.5
C(17)-C(18)-H(18)	115.1
N(7)-C(19)-N(8)	126.5(9)
N(7)-C(19)-H(19)	119.3
N(8)-C(19)-H(19)	114.2
N(8)-C(20)-C(17)	123.7(9)
N(8)-C(20)-H(20)	120.5
C(17)-C(20)-H(20)	115.8

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

表2-5. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 2a.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

U11	U22	U33	U23	U13	U12	
Si(1)	17(2)	18(2)	22(1)	0(1)	-1(1)	2(1)
Si(2)	16(2)	16(2)	22(1)	-1(1)	-1(1)	-2(1)
N(2)	25(5)	32(6)	32(4)	-11(4)	-6(3)	-3(4)
N(3)	35(5)	29(6)	18(4)	4(4)	1(3)	0(4)
N(4)	17(4)	22(5)	27(4)	2(3)	3(3)	-6(3)
N(5)	37(5)	39(5)	39(5)	-7(4)	2(4)	10(4)
N(6)	33(5)	24(5)	18(4)	-6(3)	1(3)	3(4)
N(7)	29(5)	18(5)	40(5)	-5(4)	6(3)	9(4)
N(8)	30(5)	29(6)	27(4)	-4(4)	1(3)	4(4)
C(1)	18(5)	19(6)	44(5)	-5(4)	-9(4)	1(4)
C(2)	29(6)	24(6)	31(5)	0(4)	-2(4)	5(4)
C(3)	24(5)	20(6)	14(4)	5(4)	1(3)	3(4)

C(4)	27(6)	24(6)	28(5)	-2(4)	-3(4)	7(4)
C(5)	23(6)	22(6)	41(5)	7(4)	-13(4)	-8(4)
C(6)	6(4)	26(6)	36(5)	4(4)	2(3)	3(4)
C(7)	19(5)	19(6)	17(4)	3(4)	0(3)	1(4)
C(8)	26(5)	18(6)	28(5)	2(4)	4(4)	-2(4)
C(9)	23(5)	32(7)	24(5)	-9(4)	-5(4)	7(4)
C(10)	17(5)	23(6)	27(5)	-4(4)	-3(3)	-1(4)
C(11)	23(5)	27(6)	17(4)	1(4)	0(3)	-3(4)
C(12)	14(5)	26(6)	25(4)	-1(4)	4(3)	-3(4)
C(13)	17(5)	19(6)	16(4)	4(3)	-4(3)	0(4)
C(14)	18(5)	24(6)	27(5)	-10(4)	-10(3)	-1(4)
C(15)	42(7)	28(7)	15(4)	-16(4)	-8(4)	10(5)
C(16)	30(5)	19(5)	11(4)	-3(3)	-7(3)	-13(4)
C(17)	16(5)	24(6)	17(4)	-6(4)	-10(3)	-2(4)
C(18)	31(6)	25(6)	16(4)	0(4)	1(3)	1(4)
C(19)	24(5)	22(7)	28(5)	-1(4)	0(4)	1(4)
C(20)	26(5)	18(6)	27(5)	2(4)	-5(4)	-3(4)

表2·6. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **2a**.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	2047	764	5609	32
H(1B)	-24	798	5983	32
H(1C)	273	-911	5574	32
H(2A)	1149	-4350	6825	34
H(2B)	-331	-4369	6399	34
H(2C)	-628	-2660	6809	34
H(4)	6728	-811	6368	31
H(5)	6416	3650	7342	34
H(6)	1253	1316	7018	27
H(8)	3398	-6227	6124	30
H(9)	8577	-6458	5180	31
H(10)	5878	-1088	5471	27
H(11A)	7933	-779	9393	27
H(11B)	9680	916	9437	27
H(11C)	10030	-788	9027	27

H(12A)	8872	4373	8178	26
H(12B)	10669	2709	8200	26
H(12C)	10320	4413	8610	26
H(14)	3312	922	8602	27
H(15)	3669	-3542	7589	33
H(16)	9004	-1103	7965	24
H(18)	6535	6159	8844	29
H(19)	1528	6515	9849	30
H(20)	4140	1108	9551	28

表2·7. Crystal data and structure refinement for **1a**.

Identification code	Hexahedral supramolecule	
Empirical formula	$C_{42} H_{84} N_{36} O_{36} Pd_6 Si_3$	
Formula weight	2392.12	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71070 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	$P\bar{1}$	
Unit cell dimensions	$a = 14.553(6)$ Å	$\alpha = 90.011(8)^\circ$.
	$b = 25.300(10)$ Å	$\beta = 90.013(9)^\circ$.
	$c = 26.730(10)$ Å	$\gamma = 90.465(9)^\circ$.
Volume	9841(7) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.614 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.199 mm ⁻¹	
$F(000)$	4776	
Crystal size	0.20 x 0.20 x 0.20 mm ³	
Theta range for data collection	3.00 to 21.97°.	
Index ranges	$0 \leq h \leq 15, -26 \leq k \leq 26, -28 \leq l \leq 28$	
Reflections collected	23434	
Independent reflections	23434 [$R(\text{int}) = 0.0000$]	
Completeness to $\theta = 21.97^\circ$	97.4 %	

Max. and min. transmission	0.7955 and 0.7955
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	23434 / 0 / 22
Goodness-of-fit on F^2	1.742
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.2266$, $wR2 = 0.4535$
R indices (all data)	$R1 = 0.3522$, $wR2 = 0.5059$
Largest diff. peak and hole	7.995 and -4.664 e.Å ⁻³

表2-8. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **1a**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Pd(1)	8013	4034	-1260	62(1)
Pd(2)	5220	1300	-1292	30(1)
Pd(3)	11500	3000	-1199	28(1)
Pd(4)	8503	81	-1222	25(1)
Pd(5)	9788	3375	-3148	38(1)
Pd(6)	7100	754	-3191	36(1)
Pd(7)	4793	-1626	-1851	35(1)
Pd(8)	2097	-4244	-1812	36(1)
Pd(9)	6489	-1996	-3798	27(1)
Pd(10)	3507	-4918	-3782	25(1)
Pd(11)	2998	-965	-3742	53(1)
Pd(12)	230	-3702	-3704	33(1)
Si(1)	5946	2902	-2783	42(2)
Si(2)	8398	2058	-114	29(2)
Si(3)	10834	1235	-2588	32(3)
Si(4)	938	-2091	-2226	42(3)
Si(5)	5846	-3763	-2415	28(2)

Si(6)	3388	-2925	-4889	26(2)
O(1)	11337	4958	-2229	219
O(2)	10622	4232	-2554	108
O(3)	10488	4292	-1777	109
O(4)	13334	2179	-2065	70
O(5)	13722	1763	-2655	57
O(6)	12655	2399	-2748	148
O(7)	8679	2444	-1843	70
O(8)	7510	2391	-1561	159
O(9)	7975	1725	-1850	73
O(10)	6058	3423	-1081	127
O(11)	5538	2669	-1127	140
O(12)	5963	2897	-532	122
O(13)	8865	2534	-3733	148
O(14)	9183	1717	-3904	102
O(15)	7889	1678	-3787	66
O(16)	9657	-144	418	210
O(17)	8374	-482	616	115
O(18)	9716	-944	924	115
O(19)	6178	491	-151	61
O(20)	5312	28	-580	22
O(21)	6536	-348	-271	44
O(22)	6294	-150	-2706	168
O(23)	5560	-755	-3243	82

O(24)	5608	-747	-2499	101(8)
O(25)	4052	537	-2404	162
O(26)	3528	-226	-2437	164
O(27)	3986	2	-1707	135
O(28)	8275	-2825	-2889	47
O(29)	8705	-3265	-2368	99
O(30)	7734	-2615	-2198	224
O(31)	3750	-2546	-3179	50
O(32)	2579	-2666	-3450	175
O(33)	2917	-3312	-3156	65
O(34)	988	-1541	-3946	93
O(35)	954	-2127	-4489	122
O(36)	377	-2377	-3831	167
O(37)	3484	-5602	-2505	125
O(38)	3331	-5758	-1705	120
O(39)	2578	-6374	-2436	179
O(40)	4723	-5149	-5458	261
O(41)	3344	-5553	-5661	92
O(42)	4634	-5921	-5913	144
O(43)	1192	-4486	-4860	68
O(44)	1479	-5296	-4681	72(3)
O(45)	288	-4983	-4428	115
O(46)	-1073	-4995	-3266	114
O(47)	-940	-4407	-2571	171

O(48)	-1403	-5233	-2565	185
N(1)	8558	3415	-2703	22
N(2)	7910	3684	-1949	21
N(3)	5773	1461	-1987	37
N(4)	6489	1293	-2722	28
N(5)	8767	3402	-1004	24
N(6)	10076	3015	-962	57(9)
N(7)	7876	782	-960	5
N(8)	6559	1287	-999	33
N(9)	11004	2686	-1884	31
N(10)	10398	2813	-2637	36
N(11)	8161	705	-2715	31
N(12)	8659	470	-1875	30
N(13)	7227	4630	-1470	68
N(14)	8137	4319	-555	90
N(15)	4667	1173	-590	5
N(16)	3880	1276	-1550	27
N(17)	11951	3240	-573	43
N(18)	12767	3087	-1431	51
N(19)	9014	-599	-1469	40
N(20)	8377	-291	-575	26
N(21)	10911	3298	-3632	50
N(22)	9281	3847	-3642	36
N(23)	6073	709	-3692	84

N(24)	7822	239	-3614	66
N(25)	2895	-1316	-3069	20
N(26)	3564	-1584	-2314	40
N(27)	1512	-3689	-2289	29
N(28)	722	-3537	-3004	36
N(29)	5350	-2150	-2352	22
N(30)	6076	-2286	-3061	61
N(31)	3729	-4547	-3113	37
N(32)	3184	-4289	-2314	33
N(33)	5105	-1970	-4031	31
N(34)	3723	-1620	-4011	18
N(35)	1544	-3719	-3972	43
N(36)	2924	-4238	-4023	10
N(37)	4316	-1083	-1352	10
N(38)	5883	-1687	-1390	38
N(39)	2814	-4775	-1354	43
N(40)	1077	-4238	-1323	53
N(41)	7781	-1935	-3571	30
N(42)	6887	-1692	-4475	34
N(43)	3364	-5291	-4428	20
N(44)	4038	-5621	-3547	20
N(45)	3044	-665	-4433	111
N(46)	2245	-378	-3554	100
N(47)	-1092	-3738	-3465	27

N(48)	-390	-3822	-4390	13
N(49)	11066	4449	-2131	112
N(50)	13324	2093	-2530	61
N(51)	8539	1971	-3728	101
N(52)	8111	1988	-1747	345
N(53)	5836	3027	-1003	114
N(54)	9290	-535	646	113
N(55)	5970	53	-345	50
N(56)	4102	160	-2102	139
N(57)	5947	-585	-2917	140
N(58)	8274	-2910	-2432	63
N(59)	743	-1949	-3997	75
N(60)	3314	-2957	-3064	158
N(61)	-1137	-4850	-2815	137
N(62)	1058	-4899	-4679	41
N(63)	2756	-6007	-2232	183
N(64)	4246	-5416	-5712	107
C(1)	5928	2920	-3474	21
C(2)	4936	3174	-2428	48
C(3)	7104	3201	-2548	69
C(4)	7873	3175	-2888	18
C(5)	8648	3687	-2277	43
C(6)	7135	3449	-2093	47
C(7)	5958	2204	-2559	28

C(8)	5653	2046	-2122	27
C(9)	6148	1099	-2282	38
C(10)	6411	1841	-2913	11
C(11)	7518	2362	326	57
C(12)	9452	1666	190	39
C(13)	8865	2599	-576	43
C(14)	8369	3045	-655	42
C(15)	9604	3407	-1124	10
C(16)	9749	2570	-707	42
C(17)	7764	1586	-565	5
C(18)	8244	1129	-696	13
C(19)	7007	806	-1187	9
C(20)	6898	1663	-718	19
C(21)	11675	962	-2164	23
C(22)	11127	1179	-3226	16
C(23)	10760	2025	-2403	50
C(24)	11096	2164	-1903	44
C(25)	10719	3026	-2236	15
C(26)	10423	2283	-2688	25
C(27)	9741	938	-2403	6
C(28)	9018	955	-2797	53
C(29)	7954	452	-2255	20
C(30)	9533	670	-1956	32
C(31)	3226	1290	-1141	50

C(32)	3678	1030	-617	47
C(33)	12879	3499	-630	49
C(34)	13304	3257	-978	128
C(35)	9368	-937	-925	32
C(36)	8480	-849	-613	-1
C(37)	10703	3723	-4018	65
C(38)	9800	3757	-4148	47
C(39)	6115	320	-4102	209
C(40)	7031	185	-4180	78
C(41)	41	-1795	-2526	57
C(42)	976	-2063	-1498	19
C(43)	2137	-1743	-2414	39
C(44)	2078	-1522	-2874	25
C(45)	3700	-1289	-2750	32
C(46)	2828	-1802	-2097	17
C(47)	1028	-2809	-2458	27
C(48)	1357	-3205	-2090	15
C(49)	1157	-3896	-2676	51
C(50)	652	-2974	-2923	30
C(51)	6206	-3870	-1777	62
C(52)	6690	-4049	-2865	42
C(53)	5727	-2977	-2564	31
C(54)	5309	-2679	-2284	57
C(55)	5767	-1982	-2747	7

C(56)	6077	-2839	-3039	42
C(57)	4749	-4071	-2606	23
C(58)	4606	-4312	-3041	24
C(59)	2970	-4543	-2753	27
C(60)	3993	-4048	-2220	24
C(61)	4377	-3302	-5252	34
C(62)	2580	-2634	-5338	-7
C(63)	3780	-2401	-4468	43
C(64)	4851	-2405	-4313	32
C(65)	4551	-1620	-3903	27
C(66)	3287	-1953	-4303	39
C(67)	2715	-3407	-4471	49
C(68)	1843	-3327	-4276	35
C(69)	1940	-4170	-3880	54
C(70)	3266	-3876	-4276	3
C(71)	4756	-1233	-855	41
C(72)	5721	-1255	-988	24
C(73)	2190	-4968	-979	167
C(74)	1447	-4836	-941	167
C(75)	8274	-1810	-3958	106
C(76)	7884	-1386	-4323	114
C(77)	3527	-5866	-4404	11
C(78)	4391	-5918	-3985	15
C(79)	2377	30	-4389	167

C(80)	1645	-130	-4041	57
C(81)	-1835	-3639	-3873	66
C(82)	-1389	-3993	-4316	69

表2-3. Bond lengths [Å] and angles [°] for **1a**.

Pd(1)·N(13)	1.9812(6)
Pd(1)·N(14)	2.0251(7)
Pd(1)·N(2)	2.0483(6)
Pd(1)·N(5)	2.0634(6)
Pd(2)·N(3)	2.0641(7)
Pd(2)·N(15)	2.0661(7)
Pd(2)·N(16)	2.0687(8)
Pd(2)·N(8)	2.1005(8)
Pd(3)·N(17)	1.8953(6)
Pd(3)·N(18)	1.9562(7)
Pd(3)·N(9)	2.1200(6)
Pd(3)·N(6)	2.1678(8)
Pd(4)·N(20)	1.9769(6)
Pd(4)·N(19)	1.9923(6)
Pd(4)·N(12)	2.0159(6)
Pd(4)·N(7)	2.1201(6)
Pd(5)·N(22)	1.9309(5)
Pd(5)·N(21)	2.0949(6)
Pd(5)·N(1)	2.1525(7)
Pd(5)·N(10)	2.1671(5)
Pd(6)·N(11)	2.0052(6)
Pd(6)·N(23)	2.0091(6)

Pd(6)·N(24)	2.0254(5)
Pd(6)·N(4)	2.0595(5)
Pd(7)·N(38)	2.0154(6)
Pd(7)·N(37)	2.0404(5)
Pd(7)·N(29)	2.0556(5)
Pd(7)·N(26)	2.1781(7)
Pd(8)·N(40)	1.9782(6)
Pd(8)·N(32)	2.0784(6)
Pd(8)·N(27)	2.0837(5)
Pd(8)·N(39)	2.1012(5)
Pd(9)·N(41)	1.9804(7)
Pd(9)·N(42)	2.0483(6)
Pd(9)·N(33)	2.1096(8)
Pd(9)·N(30)	2.1850(7)
Pd(10)·N(43)	1.9778(6)
Pd(10)·N(36)	2.0294(6)
Pd(10)·N(31)	2.0439(6)
Pd(10)·N(44)	2.0439(6)
Pd(11)·N(46)	1.9197(6)
Pd(11)·N(45)	1.9980(7)
Pd(11)·N(25)	2.0114(6)
Pd(11)·N(34)	2.0987(6)
Pd(12)·N(47)	2.0287(8)
Pd(12)·N(35)	2.0430(8)

Pd(12)·N(28)	2.0451(7)
Pd(12)·N(48)	2.0648(6)
Si(1)·C(1)	1.8478(7)
Si(1)·C(7)	1.8650(7)
Si(1)·C(2)	1.8845(5)
Si(1)·C(3)	1.9456(6)
Si(2)·C(11)	1.9056(5)
Si(2)·C(17)	1.9266(5)
Si(2)·C(13)	1.9612(5)
Si(2)·C(12)	2.0053(6)
Si(3)·C(22)	1.7639(6)
Si(3)·C(21)	1.8091(5)
Si(3)·C(27)	1.8222(6)
Si(3)·C(23)	2.0625(8)
Si(4)·C(41)	1.7098(5)
Si(4)·C(47)	1.9248(7)
Si(4)·C(42)	1.9480(7)
Si(4)·C(43)	2.0120(7)
Si(5)·C(51)	1.8050(6)
Si(5)·C(57)	1.8428(6)
Si(5)·C(52)	1.8692(5)
Si(5)·C(53)	2.0369(8)
Si(6)·C(63)	1.8265(5)
Si(6)·C(62)	1.8382(5)

Si(6)·C(67)	1.9174(5)
Si(6)·C(61)	1.9863(5)
O(1)·N(49)	1.3691(5)
O(2)·N(49)	1.4110(4)
O(3)·N(49)	1.3251(3)
O(4)·N(50)	1.2619(5)
O(5)·N(50)	1.0733(3)
O(6)·N(50)	1.3780(4)
O(7)·N(52)	1.4370(4)
O(8)·N(52)	1.4374(4)
O(9)·N(52)	0.7453(2)
O(10)·N(53)	1.0707(4)
O(11)·N(53)	1.0544(3)
O(11)·O(12)	1.7995(6)
O(12)·N(53)	1.3147(5)
O(13)·N(51)	1.4977(5)
O(14)·N(51)	1.2339(3)
O(15)·N(51)	1.2073(4)
O(16)·N(54)	1.2756(3)
O(17)·N(54)	1.3432(5)
O(18)·N(54)	1.4205(4)
O(19)·N(55)	1.2581(4)
O(20)·N(55)	1.1464(4)
O(21)·N(55)	1.3268(4)

O(22)·N(57)	1.3323(4)
O(23)·N(57)	1.1212(3)
O(24)·N(57)	1.2872(4)
O(25)·N(56)	1.2522(4)
O(26)·N(56)	1.5619(4)
O(27)·N(56)	1.1412(4)
O(28)·N(58)	1.2404(5)
O(29)·N(58)	1.1129(3)
O(30)·N(58)	1.2552(3)
O(31)·N(60)	1.2521(4)
O(32)·N(60)	1.6623(4)
O(33)·N(60)	1.0919(3)
O(34)·N(59)	1.0978(4)
O(35)·N(59)	1.4244(5)
O(36)·N(59)	1.2822(4)
O(37)·N(63)	1.6395(4)
O(38)·N(63)	1.7527(5)
O(39)·N(63)	1.1056(3)
O(40)·N(64)	1.1795(3)
O(41)·N(64)	1.3618(5)
O(42)·N(64)	1.5005(5)
O(43)·N(62)	1.1665(4)
O(44)·N(62)	1.1808(4)
O(45)·N(62)	1.3219(4)

O(46)-N(61)	1.2637(4)
O(47)-N(61)	1.3260(4)
O(48)-N(61)	1.2368(3)
N(1)-C(4)	1.2637(4)
N(1)-C(5)	1.3362(4)
N(2)-C(6)	1.3276(4)
N(2)-C(5)	1.3866(4)
N(3)-C(9)	1.3291(3)
N(3)-C(8)	1.5348(6)
N(4)-C(9)	1.3664(4)
N(4)-C(10)	1.4828(5)
N(5)-C(15)	1.2596(5)
N(5)-C(14)	1.4190(3)
N(6)-C(15)	1.2861(3)
N(6)-C(16)	1.3966(4)
N(7)-C(18)	1.2440(3)
N(7)-C(19)	1.4043(5)
N(8)-C(20)	1.3055(3)
N(8)-C(19)	1.4735(4)
N(9)-C(24)	1.3295(5)
N(9)-C(25)	1.3428(4)
N(10)-C(25)	1.2857(4)
N(10)-C(26)	1.3486(5)
N(11)-C(28)	1.4110(5)

N(11)-C(29)	1.4176(4)
N(12)-C(30)	1.3822(5)
N(12)-C(29)	1.4440(4)
N(15)-C(32)	1.4830(6)
N(16)-C(31)	1.4503(4)
N(17)-C(33)	1.5041(5)
N(18)-C(34)	1.5019(4)
N(19)-C(35)	1.7659(5)
N(20)-C(36)	1.4245(6)
N(21)-C(37)	1.5225(4)
N(22)-C(38)	1.5668(5)
N(23)-C(39)	1.4745(4)
N(24)-C(40)	1.9051(6)
N(25)-C(44)	1.3955(4)
N(25)-C(45)	1.4500(4)
N(26)-C(46)	1.3337(4)
N(26)-C(45)	1.3973(4)
N(27)-C(49)	1.2674(4)
N(27)-C(48)	1.3556(4)
N(28)-C(49)	1.4155(3)
N(28)-C(50)	1.4451(6)
N(29)-C(55)	1.2884(4)
N(29)-C(54)	1.3515(5)
N(30)-C(55)	1.2263(3)

N(30)-C(56)	1.4004(6)
N(31)-C(58)	1.4167(5)
N(31)-C(59)	1.4652(4)
N(32)-C(60)	1.3450(4)
N(32)-C(59)	1.3723(4)
N(33)-C(65)	1.2501(4)
N(33)-C(64)	1.3817(4)
N(34)-C(65)	1.2390(5)
N(34)-C(66)	1.3086(3)
N(35)-C(69)	1.3059(4)
N(35)-C(68)	1.3516(4)
N(36)-C(70)	1.2397(3)
N(36)-C(69)	1.4935(6)
N(37)-C(71)	1.5240(5)
N(38)-C(72)	1.5520(4)
N(39)-C(73)	1.4357(4)
N(40)-C(74)	1.9066(5)
N(41)-C(75)	1.2968(4)
N(42)-C(76)	1.6885(5)
N(43)-C(77)	1.4773(6)
N(44)-C(78)	1.4851(4)
N(46)-C(80)	1.6910(5)
N(47)-C(81)	1.5573(4)
N(48)-C(82)	1.5264(6)

C(3)-C(6)	1.3690(4)
C(3)-C(4)	1.4437(4)
C(7)-C(8)	1.3110(4)
C(7)-C(10)	1.4775(4)
C(13)-C(16)	1.3359(5)
C(13)-C(14)	1.3609(4)
C(17)-C(20)	1.3406(5)
C(17)-C(18)	1.4002(4)
C(23)-C(26)	1.1190(3)
C(23)-C(24)	1.4648(5)
C(27)-C(30)	1.4058(4)
C(27)-C(28)	1.4894(4)
C(31)-C(32)	1.6835(5)
C(33)-C(34)	1.2763(3)
C(35)-C(36)	1.5557(5)
C(37)-C(38)	1.3626(5)
C(39)-C(40)	1.3945(5)
C(43)-C(46)	1.3242(4)
C(43)-C(44)	1.3538(4)
C(47)-C(50)	1.4193(4)
C(47)-C(48)	1.4861(4)
C(53)-C(54)	1.2272(3)
C(53)-C(56)	1.4110(4)
C(57)-C(58)	1.3284(4)

C(57)·C(60)	1.5100(4)
C(63)·C(66)	1.4167(4)
C(63)·C(64)	1.6128(6)
C(67)·C(68)	1.3883(5)
C(67)·C(70)	1.5291(4)
C(71)·C(72)	1.4502(6)
C(73)·C(74)	1.1388(4)
C(75)·C(76)	1.5604(4)
C(77)·C(78)	1.6896(5)
C(79)·C(80)	1.4689(4)
C(81)·C(82)	1.6233(4)

N(13)·Pd(1)·N(14)	92.464(19)
N(13)·Pd(1)·N(2)	91.93(2)
N(14)·Pd(1)·N(2)	175.178(1)
N(13)·Pd(1)·N(5)	176.117(1)
N(14)·Pd(1)·N(5)	85.46(2)
N(2)·Pd(1)·N(5)	90.04(2)
N(3)·Pd(2)·N(15)	177.558(1)
N(3)·Pd(2)·N(16)	94.12(2)
N(15)·Pd(2)·N(16)	86.11(2)
N(3)·Pd(2)·N(8)	88.75(2)
N(15)·Pd(2)·N(8)	91.11(2)
N(16)·Pd(2)·N(8)	176.468(2)

N(17)·Pd(3)·N(18)	85.43(2)
N(17)·Pd(3)·N(9)	176.678(2)
N(18)·Pd(3)·N(9)	94.93(2)
N(17)·Pd(3)·N(6)	93.72(2)
N(18)·Pd(3)·N(6)	172.366(4)
N(9)·Pd(3)·N(6)	86.36(2)
N(20)·Pd(4)·N(19)	84.99(2)
N(20)·Pd(4)·N(12)	178.6
N(19)·Pd(4)·N(12)	95.35(2)
N(20)·Pd(4)·N(7)	94.04(2)
N(19)·Pd(4)·N(7)	176.390(2)
N(12)·Pd(4)·N(7)	85.71(2)
N(22)·Pd(5)·N(21)	86.41(2)
N(22)·Pd(5)·N(1)	91.54(2)
N(21)·Pd(5)·N(1)	174.581(2)
N(22)·Pd(5)·N(10)	175.923(1)
N(21)·Pd(5)·N(10)	90.25(2)
N(1)·Pd(5)·N(10)	91.58(2)
N(11)·Pd(6)·N(23)	172.794(4)
N(11)·Pd(6)·N(24)	84.87(2)
N(23)·Pd(6)·N(24)	88.92(3)
N(11)·Pd(6)·N(4)	89.52(2)
N(23)·Pd(6)·N(4)	96.79(2)
N(24)·Pd(6)·N(4)	174.141(2)

N(38)·Pd(7)·N(37)	85.66(2)
N(38)·Pd(7)·N(29)	91.95(2)
N(37)·Pd(7)·N(29)	176.508(1)
N(38)·Pd(7)·N(26)	176.473(1)
N(37)·Pd(7)·N(26)	93.12(2)
N(29)·Pd(7)·N(26)	89.41(2)
N(40)·Pd(8)·N(32)	177.095(2)
N(40)·Pd(8)·N(27)	95.08(2)
N(32)·Pd(8)·N(27)	87.54(2)
N(40)·Pd(8)·N(39)	89.79(2)
N(32)·Pd(8)·N(39)	87.66(2)
N(27)·Pd(8)·N(39)	174.341(2)
N(41)·Pd(9)·N(42)	88.617(19)
N(41)·Pd(9)·N(33)	173.702(3)
N(42)·Pd(9)·N(33)	89.699(19)
N(41)·Pd(9)·N(30)	90.487(19)
N(42)·Pd(9)·N(30)	177.464(1)
N(33)·Pd(9)·N(30)	90.940(19)
N(43)·Pd(10)·N(36)	94.83(2)
N(43)·Pd(10)·N(31)	176.793(1)
N(36)·Pd(10)·N(31)	87.37(2)
N(43)·Pd(10)·N(44)	83.81(2)
N(36)·Pd(10)·N(44)	177.318(1)
N(31)·Pd(10)·N(44)	94.09(2)

N(46)·Pd(11)·N(45)	88.034(19)
N(46)·Pd(11)·N(25)	93.81(2)
N(45)·Pd(11)·N(25)	175.436(2)
N(46)·Pd(11)·N(34)	173.877(2)
N(45)·Pd(11)·N(34)	88.15(2)
N(25)·Pd(11)·N(34)	89.65(2)
N(47)·Pd(12)·N(35)	175.649(2)
N(47)·Pd(12)·N(28)	92.94(2)
N(35)·Pd(12)·N(28)	89.94(2)
N(47)·Pd(12)·N(48)	81.96(2)
N(35)·Pd(12)·N(48)	95.36(2)
N(28)·Pd(12)·N(48)	173.824(2)
C(1)·Si(1)·C(7)	110.161(11)
C(1)·Si(1)·C(2)	118.895(15)
C(7)·Si(1)·C(2)	101.380(17)
C(1)·Si(1)·C(3)	108.983(12)
C(7)·Si(1)·C(3)	104.465(16)
C(2)·Si(1)·C(3)	111.79(3)
C(11)·Si(2)·C(17)	108.44(3)
C(11)·Si(2)·C(13)	109.72(2)
C(17)·Si(2)·C(13)	101.54(3)
C(11)·Si(2)·C(12)	117.96(2)
C(17)·Si(2)·C(12)	108.14(2)
C(13)·Si(2)·C(12)	109.77(2)

C(22)-Si(3)-C(21)	114.22(2)
C(22)-Si(3)-C(27)	116.123(9)
C(21)-Si(3)-C(27)	105.27(3)
C(22)-Si(3)-C(23)	108.906(9)
C(21)-Si(3)-C(23)	105.112(16)
C(27)-Si(3)-C(23)	106.395(16)
C(41)-Si(4)-C(47)	108.687(17)
C(41)-Si(4)-C(42)	118.296(13)
C(47)-Si(4)-C(42)	110.724(11)
C(41)-Si(4)-C(43)	110.71(3)
C(47)-Si(4)-C(43)	105.488(17)
C(42)-Si(4)-C(43)	102.099(11)
C(51)-Si(5)-C(57)	116.716(10)
C(51)-Si(5)-C(52)	110.95(2)
C(57)-Si(5)-C(52)	103.17(3)
C(51)-Si(5)-C(53)	111.002(8)
C(57)-Si(5)-C(53)	106.166(17)
C(52)-Si(5)-C(53)	108.260(15)
C(63)-Si(6)-C(62)	107.96(2)
C(63)-Si(6)-C(67)	104.92(3)
C(62)-Si(6)-C(67)	108.07(3)
C(63)-Si(6)-C(61)	115.23(2)
C(62)-Si(6)-C(61)	109.98(3)
C(67)-Si(6)-C(61)	110.35(3)

N(53)·O(11)·O(12)	46.305(7)
N(53)·O(12)·O(11)	35.442(16)
C(4)·N(1)·C(5)	130.868(12)
C(4)·N(1)·Pd(5)	114.48(3)
C(5)·N(1)·Pd(5)	114.654(18)
C(6)·N(2)·C(5)	118.32(2)
C(6)·N(2)·Pd(1)	120.860(11)
C(5)·N(2)·Pd(1)	120.818(19)
C(9)·N(3)·C(8)	125.13(2)
C(9)·N(3)·Pd(2)	124.03(2)
C(8)·N(3)·Pd(2)	110.784(9)
C(9)·N(4)·C(10)	127.021(8)
C(9)·N(4)·Pd(6)	116.34(2)
C(10)·N(4)·Pd(6)	116.50(2)
C(15)·N(5)·C(14)	124.311(11)
C(15)·N(5)·Pd(1)	115.339(17)
C(14)·N(5)·Pd(1)	119.63(2)
C(15)·N(6)·C(16)	127.26(2)
C(15)·N(6)·Pd(3)	115.574(17)
C(16)·N(6)·Pd(3)	116.630(13)
C(18)·N(7)·C(19)	126.661(14)
C(18)·N(7)·Pd(4)	126.29(2)
C(19)·N(7)·Pd(4)	106.701(17)
C(20)·N(8)·C(19)	129.10(2)

C(20)-N(8)-Pd(2)	123.233(12)
C(19)-N(8)-Pd(2)	107.614(17)
C(24)-N(9)-C(25)	130.076(16)
C(24)-N(9)-Pd(3)	111.614(12)
C(25)-N(9)-Pd(3)	118.10(3)
C(25)-N(10)-C(26)	119.224(10)
C(25)-N(10)-Pd(5)	113.56(2)
C(26)-N(10)-Pd(5)	127.106(17)
C(28)-N(11)-C(29)	121.415(9)
C(28)-N(11)-Pd(6)	123.49(2)
C(29)-N(11)-Pd(6)	114.66(2)
C(30)-N(12)-C(29)	123.55(2)
C(30)-N(12)-Pd(4)	114.473(10)
C(29)-N(12)-Pd(4)	121.09(2)
C(32)-N(15)-Pd(2)	111.718(15)
C(31)-N(16)-Pd(2)	111.52(3)
C(33)-N(17)-Pd(3)	110.934(15)
C(34)-N(18)-Pd(3)	105.32(2)
C(35)-N(19)-Pd(4)	104.94(2)
C(36)-N(20)-Pd(4)	113.544(17)
C(37)-N(21)-Pd(5)	101.14(2)
C(38)-N(22)-Pd(5)	108.27(2)
C(39)-N(23)-Pd(6)	119.881(17)
C(40)-N(24)-Pd(6)	99.97(2)

C(44)-N(25)-C(45)	118.91(3)
C(44)-N(25)-Pd(11)	124.017(12)
C(45)-N(25)-Pd(11)	116.599(18)
C(46)-N(26)-C(45)	133.924(11)
C(46)-N(26)-Pd(7)	112.93(3)
C(45)-N(26)-Pd(7)	112.773(19)
C(49)-N(27)-C(48)	128.541(12)
C(49)-N(27)-Pd(8)	112.85(2)
C(48)-N(27)-Pd(8)	116.14(2)
C(49)-N(28)-C(50)	125.115(18)
C(49)-N(28)-Pd(12)	126.392(19)
C(50)-N(28)-Pd(12)	108.104(8)
C(55)-N(29)-C(54)	116.998(9)
C(55)-N(29)-Pd(7)	120.55(2)
C(54)-N(29)-Pd(7)	122.443(19)
C(55)-N(30)-C(56)	126.950(16)
C(55)-N(30)-Pd(9)	120.52(2)
C(56)-N(30)-Pd(9)	111.777(11)
C(58)-N(31)-C(59)	125.78(2)
C(58)-N(31)-Pd(10)	116.734(10)
C(59)-N(31)-Pd(10)	117.48(2)
C(60)-N(32)-C(59)	124.487(9)
C(60)-N(32)-Pd(8)	121.23(2)
C(59)-N(32)-Pd(8)	114.07(2)

C(65)-N(33)-C(64)	122.93(2)
C(65)-N(33)-Pd(9)	124.245(18)
C(64)-N(33)-Pd(9)	112.666(12)
C(65)-N(34)-C(66)	127.248(11)
C(65)-N(34)-Pd(11)	114.545(16)
C(66)-N(34)-Pd(11)	117.93(2)
C(69)-N(35)-C(68)	127.79(2)
C(69)-N(35)-Pd(12)	111.845(15)
C(68)-N(35)-Pd(12)	119.433(12)
C(70)-N(36)-C(69)	115.738(15)
C(70)-N(36)-Pd(10)	129.16(2)
C(69)-N(36)-Pd(10)	115.098(13)
C(71)-N(37)-Pd(7)	104.84(2)
C(72)-N(38)-Pd(7)	104.186(19)
C(73)-N(39)-Pd(8)	107.96(3)
C(74)-N(40)-Pd(8)	97.536(19)
C(75)-N(41)-Pd(9)	107.32(2)
C(76)-N(42)-Pd(9)	101.484(18)
C(77)-N(43)-Pd(10)	114.502(16)
C(78)-N(44)-Pd(10)	109.43(2)
C(80)-N(46)-Pd(11)	112.66(2)
C(81)-N(47)-Pd(12)	115.57(3)
C(82)-N(48)-Pd(12)	109.903(17)
O(3)-N(49)-O(1)	126.592(7)

O(3)-N(49)-O(2)	99.67(3)
O(1)-N(49)-O(2)	109.877(17)
O(5)-N(50)-O(4)	115.797(9)
O(5)-N(50)-O(6)	133.915(17)
O(4)-N(50)-O(6)	109.074(15)
O(15)-N(51)-O(14)	103.01(3)
O(15)-N(51)-O(13)	145.414(8)
O(14)-N(51)-O(13)	104.82(2)
O(9)-N(52)-O(7)	142.901(15)
O(9)-N(52)-O(8)	127.03(2)
O(7)-N(52)-O(8)	80.89(3)
O(11)-N(53)-O(10)	149.476(15)
O(11)-N(53)-O(12)	98.253(18)
O(10)-N(53)-O(12)	112.262(9)
O(16)-N(54)-O(17)	107.684(17)
O(16)-N(54)-O(18)	129.24(2)
O(17)-N(54)-O(18)	122.902(11)
O(20)-N(55)-O(19)	117.977(11)
O(20)-N(55)-O(21)	124.260(18)
O(19)-N(55)-O(21)	117.75(2)
O(27)-N(56)-O(25)	148.660(7)
O(27)-N(56)-O(26)	103.56(2)
O(25)-N(56)-O(26)	94.17(3)
O(23)-N(57)-O(24)	111.25(3)

O(23)-N(57)-O(22)	146.248(5)
O(24)-N(57)-O(22)	92.15(2)
O(29)-N(58)-O(28)	106.946(9)
O(29)-N(58)-O(30)	139.726(15)
O(28)-N(58)-O(30)	112.804(16)
O(34)-N(59)-O(36)	151.723(13)
O(34)-N(59)-O(35)	110.030(11)
O(36)-N(59)-O(35)	98.16(2)
O(33)-N(60)-O(31)	152.741(12)
O(33)-N(60)-O(32)	83.49(2)
O(31)-N(60)-O(32)	78.65(2)
O(48)-N(61)-O(46)	108.15(2)
O(48)-N(61)-O(47)	117.43(3)
O(46)-N(61)-O(47)	134.303(8)
O(43)-N(62)-O(44)	132.53(2)
O(43)-N(62)-O(45)	119.342(10)
O(44)-N(62)-O(45)	108.091(19)
O(39)-N(63)-O(37)	116.82(2)
O(39)-N(63)-O(38)	143.698(6)
O(37)-N(63)-O(38)	80.15(2)
O(40)-N(64)-O(41)	130.513(15)
O(40)-N(64)-O(42)	118.02(2)
O(41)-N(64)-O(42)	100.83(2)
C(6)-C(3)-C(4)	123.886(17)

C(6)·C(3)·Si(1)	119.339(12)
C(4)·C(3)·Si(1)	116.64(3)
N(1)·C(4)·C(3)	109.92(3)
N(1)·C(5)·N(2)	117.607(19)
N(2)·C(6)·C(3)	119.162(11)
C(8)·C(7)·C(10)	122.20(2)
C(8)·C(7)·Si(1)	124.694(8)
C(10)·C(7)·Si(1)	112.99(2)
C(7)·C(8)·N(3)	117.567(9)
N(3)·C(9)·N(4)	114.41(2)
C(7)·C(10)·N(4)	113.49(2)
C(16)·C(13)·C(14)	121.487(15)
C(16)·C(13)·Si(2)	117.085(12)
C(14)·C(13)·Si(2)	119.56(2)
C(13)·C(14)·N(5)	114.41(2)
N(5)·C(15)·N(6)	115.400(17)
C(13)·C(16)·N(6)	113.941(14)
C(20)·C(17)·C(18)	121.309(14)
C(20)·C(17)·Si(2)	123.139(16)
C(18)·C(17)·Si(2)	115.38(2)
N(7)·C(18)·C(17)	120.65(2)
N(7)·C(19)·N(8)	107.042(17)
N(8)·C(20)·C(17)	114.808(15)
C(26)·C(23)·C(24)	128.91(2)

C(26)-C(23)-Si(3)	115.39(2)
C(24)-C(23)-Si(3)	115.547(8)
N(9)-C(24)-C(23)	103.713(10)
N(10)-C(25)-N(9)	115.38(3)
C(23)-C(26)-N(10)	121.789(17)
C(30)-C(27)-C(28)	117.74(2)
C(30)-C(27)-Si(3)	127.854(9)
C(28)-C(27)-Si(3)	114.24(2)
N(11)-C(28)-C(27)	119.94(2)
N(11)-C(29)-N(12)	116.58(2)
N(12)-C(30)-C(27)	120.257(9)
N(16)-C(31)-C(32)	111.05(3)
N(15)-C(32)-C(31)	109.054(15)
C(34)-C(33)-N(17)	107.576(19)
C(33)-C(34)-N(18)	118.15(3)
C(36)-C(35)-N(19)	97.26(2)
N(20)-C(36)-C(35)	105.915(9)
C(38)-C(37)-N(21)	114.498(10)
C(37)-C(38)-N(22)	104.80(2)
C(40)-C(39)-N(23)	108.639(11)
C(39)-C(40)-N(24)	116.22(2)
C(46)-C(43)-C(44)	132.716(14)
C(46)-C(43)-Si(4)	116.58(2)
C(44)-C(43)-Si(4)	110.497(14)

C(43)-C(44)-N(25)	115.915(15)
N(26)-C(45)-N(25)	110.753(19)
C(43)-C(46)-N(26)	106.44(3)
C(50)-C(47)-C(48)	120.46(2)
C(50)-C(47)-Si(4)	122.039(8)
C(48)-C(47)-Si(4)	116.60(2)
N(27)-C(48)-C(47)	113.97(3)
N(27)-C(49)-N(28)	115.04(2)
C(47)-C(50)-N(28)	113.006(9)
C(54)-C(53)-C(56)	125.210(19)
C(54)-C(53)-Si(5)	121.798(18)
C(56)-C(53)-Si(5)	112.600(8)
C(53)-C(54)-N(29)	120.539(18)
N(30)-C(55)-N(29)	121.89(2)
N(30)-C(56)-C(53)	106.372(9)
C(58)-C(57)-C(60)	120.29(2)
C(58)-C(57)-Si(5)	124.630(10)
C(60)-C(57)-Si(5)	115.06(2)
C(57)-C(58)-N(31)	116.649(10)
N(32)-C(59)-N(31)	113.37(2)
N(32)-C(60)-C(57)	119.37(2)
C(66)-C(63)-C(64)	114.888(17)
C(66)-C(63)-Si(6)	127.96(2)
C(64)-C(63)-Si(6)	116.724(11)

N(33)·C(64)·C(63)	112.786(11)
N(34)·C(65)·N(33)	124.687(18)
N(34)·C(66)·C(63)	117.04(2)
C(68)·C(67)·C(70)	118.087(16)
C(68)·C(67)·Si(6)	126.089(17)
C(70)·C(67)·Si(6)	115.08(2)
N(35)·C(68)·C(67)	114.089(15)
N(35)·C(69)·N(36)	118.865(12)
N(36)·C(70)·C(67)	123.33(2)
C(72)·C(71)·N(37)	101.81(2)
C(71)·C(72)·N(38)	110.460(10)
C(74)·C(73)·N(39)	124.202(17)
C(73)·C(74)·N(40)	117.373(10)
N(41)·C(75)·C(76)	117.58(2)
C(75)·C(76)·N(42)	98.69(2)
N(43)·C(77)·C(78)	103.361(9)
N(44)·C(78)·C(77)	102.85(2)
C(79)·C(80)·N(46)	102.38(3)
N(47)·C(81)·C(82)	98.09(3)
N(48)·C(82)·C(81)	108.818(16)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

表2-10. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **1a**.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Pd(1)	92	48	47(2)	34	-12	-30
Pd(2)	21	21	48(2)	32	9	-4
Pd(3)	27	22	35(2)	21	0	-2
Pd(4)	23	28	24(2)	16	7	5
Pd(5)	47	32	35(2)	28	13	-6
Pd(6)	44	35	30(2)	16	3	-12
Pd(7)	47	30	28(2)	20	-9	7
Pd(8)	50	33	26(2)	21	-5	9
Pd(9)	25	24	33(2)	26	-2	-2
Pd(10)	26	26	23(2)	15	-3	-1
Pd(11)	89	36	34(2)	28	6	27
Pd(12)	23	20	55(2)	33	-11	4
Si(1)	16	36	74(7)	53	4	-7
Si(2)	29	32	24(7)	8	-10	8
Si(3)	30	22	43(8)	15	-2	1
Si(4)	24	28	75(8)	42	-4	1
Si(5)	19	18	47(7)	27	-2	-6

Si(6)	12	24	41(7)	31	8	4
O(24)	93	79	130(20)	77	-44	-1
O(44)	-6	38	184(9)	158	-25	3
N(6)	12	92	70(30)	19	37	21

表2-11. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 1a.

x	y	z	U(eq)

表2-12. Torsion angles [°] for **1a**.

N(22)·Pd(5)·N(1)·C(4)	71.72(3)
N(21)·Pd(5)·N(1)·C(4)	4.058(12)
N(10)·Pd(5)·N(1)·C(4)	-105.66(3)
N(22)·Pd(5)·N(1)·C(5)	-108.57(3)
N(21)·Pd(5)·N(1)·C(5)	-176.237(11)
N(10)·Pd(5)·N(1)·C(5)	74.05(3)
N(13)·Pd(1)·N(2)·C(6)	-72.91(2)
N(14)·Pd(1)·N(2)·C(6)	82.654(17)
N(5)·Pd(1)·N(2)·C(6)	103.74(2)
N(13)·Pd(1)·N(2)·C(5)	107.03(2)
N(14)·Pd(1)·N(2)·C(5)	-97.407(18)
N(5)·Pd(1)·N(2)·C(5)	-76.32(2)
N(15)·Pd(2)·N(3)·C(9)	165.371(15)
N(16)·Pd(2)·N(3)·C(9)	-99.341(12)
N(8)·Pd(2)·N(3)·C(9)	78.603(11)
N(15)·Pd(2)·N(3)·C(8)	-17.055(16)
N(16)·Pd(2)·N(3)·C(8)	78.232(13)
N(8)·Pd(2)·N(3)·C(8)	-103.823(12)
N(11)·Pd(6)·N(4)·C(9)	-71.320(19)
N(23)·Pd(6)·N(4)·C(9)	105.182(19)
N(24)·Pd(6)·N(4)·C(9)	-88.076(17)
N(11)·Pd(6)·N(4)·C(10)	112.670(18)

N(23)·Pd(6)·N(4)·C(10)	-70.828(18)
N(24)·Pd(6)·N(4)·C(10)	95.913(17)
N(13)·Pd(1)·N(5)·C(15)	-159.623(10)
N(14)·Pd(1)·N(5)·C(15)	-101.789(18)
N(2)·Pd(1)·N(5)·C(15)	79.950(19)
N(13)·Pd(1)·N(5)·C(14)	11.102(8)
N(14)·Pd(1)·N(5)·C(14)	68.936(19)
N(2)·Pd(1)·N(5)·C(14)	-109.325(19)
N(17)·Pd(3)·N(6)·C(15)	103.36(2)
N(18)·Pd(3)·N(6)·C(15)	20.012(9)
N(9)·Pd(3)·N(6)·C(15)	-79.97(2)
N(17)·Pd(3)·N(6)·C(16)	-84.40(2)
N(18)·Pd(3)·N(6)·C(16)	-167.748(6)
N(9)·Pd(3)·N(6)·C(16)	92.27(2)
N(20)·Pd(4)·N(7)·C(18)	78.225(19)
N(19)·Pd(4)·N(7)·C(18)	152.399(14)
N(12)·Pd(4)·N(7)·C(18)	-100.370(19)
N(20)·Pd(4)·N(7)·C(19)	-108.18(2)
N(19)·Pd(4)·N(7)·C(19)	-34.007(15)
N(12)·Pd(4)·N(7)·C(19)	73.22(2)
N(3)·Pd(2)·N(8)·C(20)	106.777(19)
N(15)·Pd(2)·N(8)·C(20)	-70.785(18)
N(16)·Pd(2)·N(8)·C(20)	-108.72(3)
N(3)·Pd(2)·N(8)·C(19)	-70.90(2)

N(15)·Pd(2)·N(8)·C(19)	111.537(18)
N(16)·Pd(2)·N(8)·C(19)	73.61(3)
N(17)·Pd(3)·N(9)·C(24)	-8.26(2)
N(18)·Pd(3)·N(9)·C(24)	87.872(14)
N(6)·Pd(3)·N(9)·C(24)	-99.674(12)
N(17)·Pd(3)·N(9)·C(25)	176.42(2)
N(18)·Pd(3)·N(9)·C(25)	-87.448(13)
N(6)·Pd(3)·N(9)·C(25)	85.005(12)
N(22)·Pd(5)·N(10)·C(25)	142.08(2)
N(21)·Pd(5)·N(10)·C(25)	107.200(19)
N(1)·Pd(5)·N(10)·C(25)	-77.901(19)
N(22)·Pd(5)·N(10)·C(26)	-41.72(3)
N(21)·Pd(5)·N(10)·C(26)	-76.60(2)
N(1)·Pd(5)·N(10)·C(26)	98.30(2)
N(23)·Pd(6)·N(11)·C(28)	105.90(2)
N(24)·Pd(6)·N(11)·C(28)	75.32(3)
N(4)·Pd(6)·N(11)·C(28)	-102.98(3)
N(23)·Pd(6)·N(11)·C(29)	-81.53(2)
N(24)·Pd(6)·N(11)·C(29)	-112.10(3)
N(4)·Pd(6)·N(11)·C(29)	69.59(3)
N(20)·Pd(4)·N(12)·C(30)	21.609(11)
N(19)·Pd(4)·N(12)·C(30)	-82.177(19)
N(7)·Pd(4)·N(12)·C(30)	101.29(2)
N(20)·Pd(4)·N(12)·C(29)	-168.791(13)

N(19)·Pd(4)·N(12)·C(29)	87.42(2)
N(7)·Pd(4)·N(12)·C(29)	-89.11(2)
N(3)·Pd(2)·N(15)·C(32)	106.085(11)
N(16)·Pd(2)·N(15)·C(32)	10.627(5)
N(8)·Pd(2)·N(15)·C(32)	-167.197(7)
N(3)·Pd(2)·N(16)·C(31)	-166.539(7)
N(15)·Pd(2)·N(16)·C(31)	11.024(6)
N(8)·Pd(2)·N(16)·C(31)	49.050(17)
N(18)·Pd(3)·N(17)·C(33)	16.000(6)
N(9)·Pd(3)·N(17)·C(33)	112.40(3)
N(6)·Pd(3)·N(17)·C(33)	-156.393(10)
N(17)·Pd(3)·N(18)·C(34)	2.792(1)
N(9)·Pd(3)·N(18)·C(34)	-173.894(3)
N(6)·Pd(3)·N(18)·C(34)	86.686(15)
N(20)·Pd(4)·N(19)·C(35)	-20.395(10)
N(12)·Pd(4)·N(19)·C(35)	158.216(10)
N(7)·Pd(4)·N(19)·C(35)	-94.845(13)
N(19)·Pd(4)·N(20)·C(36)	-13.645(6)
N(12)·Pd(4)·N(20)·C(36)	-117.556(11)
N(7)·Pd(4)·N(20)·C(36)	162.869(8)
N(22)·Pd(5)·N(21)·C(37)	8.928(2)
N(1)·Pd(5)·N(21)·C(37)	76.82(3)
N(10)·Pd(5)·N(21)·C(37)	-173.406(2)
N(21)·Pd(5)·N(22)·C(38)	17.365(4)

N(1)·Pd(5)·N(22)·C(38)	-157.613(6)
N(10)·Pd(5)·N(22)·C(38)	-17.594(18)
N(11)·Pd(6)·N(23)·C(39)	-22.889(8)
N(24)·Pd(6)·N(23)·C(39)	7.555(1)
N(4)·Pd(6)·N(23)·C(39)	-173.8
N(11)·Pd(6)·N(24)·C(40)	-177.313(1)
N(23)·Pd(6)·N(24)·C(40)	6.346(2)
N(4)·Pd(6)·N(24)·C(40)	-160.487(6)
N(46)·Pd(11)·N(25)·C(44)	66.02(2)
N(45)·Pd(11)·N(25)·C(44)	-47.699(12)
N(34)·Pd(11)·N(25)·C(44)	-108.92(2)
N(46)·Pd(11)·N(25)·C(45)	-106.00(2)
N(45)·Pd(11)·N(25)·C(45)	140.275(9)
N(34)·Pd(11)·N(25)·C(45)	79.05(2)
N(38)·Pd(7)·N(26)·C(46)	-1.052(5)
N(37)·Pd(7)·N(26)·C(46)	-70.71(3)
N(29)·Pd(7)·N(26)·C(46)	111.69(3)
N(38)·Pd(7)·N(26)·C(45)	172.979(4)
N(37)·Pd(7)·N(26)·C(45)	103.32(3)
N(29)·Pd(7)·N(26)·C(45)	-74.28(3)
N(40)·Pd(8)·N(27)·C(49)	-102.89(2)
N(32)·Pd(8)·N(27)·C(49)	75.85(2)
N(39)·Pd(8)·N(27)·C(49)	107.758(17)
N(40)·Pd(8)·N(27)·C(48)	60.848(16)

N(32)·Pd(8)·N(27)·C(48)	-120.412(16)
N(39)·Pd(8)·N(27)·C(48)	-88.508(16)
N(47)·Pd(12)·N(28)·C(49)	102.538(13)
N(35)·Pd(12)·N(28)·C(49)	-74.200(12)
N(48)·Pd(12)·N(28)·C(49)	136.615(8)
N(47)·Pd(12)·N(28)·C(50)	-84.364(11)
N(35)·Pd(12)·N(28)·C(50)	98.899(11)
N(48)·Pd(12)·N(28)·C(50)	-50.286(11)
N(38)·Pd(7)·N(29)·C(55)	-99.37(2)
N(37)·Pd(7)·N(29)·C(55)	-52.599(11)
N(26)·Pd(7)·N(29)·C(55)	83.89(2)
N(38)·Pd(7)·N(29)·C(54)	79.89(2)
N(37)·Pd(7)·N(29)·C(54)	126.661(12)
N(26)·Pd(7)·N(29)·C(54)	-96.85(2)
N(41)·Pd(9)·N(30)·C(55)	95.999(15)
N(42)·Pd(9)·N(30)·C(55)	26.71(2)
N(33)·Pd(9)·N(30)·C(55)	-77.867(13)
N(41)·Pd(9)·N(30)·C(56)	-93.279(12)
N(42)·Pd(9)·N(30)·C(56)	-162.571(14)
N(33)·Pd(9)·N(30)·C(56)	92.855(11)
N(43)·Pd(10)·N(31)·C(58)	37.58(2)
N(36)·Pd(10)·N(31)·C(58)	-95.75(2)
N(44)·Pd(10)·N(31)·C(58)	86.51(2)
N(43)·Pd(10)·N(31)·C(59)	-142.92(2)

N(36)·Pd(10)·N(31)·C(59)	83.75(2)
N(44)·Pd(10)·N(31)·C(59)	-93.99(2)
N(40)·Pd(8)·N(32)·C(60)	-102.63(2)
N(27)·Pd(8)·N(32)·C(60)	102.98(3)
N(39)·Pd(8)·N(32)·C(60)	-74.03(3)
N(40)·Pd(8)·N(32)·C(59)	82.43(2)
N(27)·Pd(8)·N(32)·C(59)	-71.96(3)
N(39)·Pd(8)·N(32)·C(59)	111.03(3)
N(41)·Pd(9)·N(33)·C(65)	-26.745(12)
N(42)·Pd(9)·N(33)·C(65)	-101.22(3)
N(30)·Pd(9)·N(33)·C(65)	76.32(2)
N(41)·Pd(9)·N(33)·C(64)	157.771(11)
N(42)·Pd(9)·N(33)·C(64)	83.29(2)
N(30)·Pd(9)·N(33)·C(64)	-99.16(2)
N(46)·Pd(11)·N(34)·C(65)	154.115(7)
N(45)·Pd(11)·N(34)·C(65)	102.645(17)
N(25)·Pd(11)·N(34)·C(65)	-81.356(18)
N(46)·Pd(11)·N(34)·C(66)	-20.253(6)
N(45)·Pd(11)·N(34)·C(66)	-71.723(18)
N(25)·Pd(11)·N(34)·C(66)	104.276(19)
N(47)·Pd(12)·N(35)·C(69)	-50.772(19)
N(28)·Pd(12)·N(35)·C(69)	80.707(17)
N(48)·Pd(12)·N(35)·C(69)	-102.466(16)
N(47)·Pd(12)·N(35)·C(68)	119.02(2)

N(28)·Pd(12)·N(35)·C(68)	-109.51(2)
N(48)·Pd(12)·N(35)·C(68)	67.321(19)
N(43)·Pd(10)·N(36)·C(70)	-79.783(19)
N(31)·Pd(10)·N(36)·C(70)	97.876(19)
N(44)·Pd(10)·N(36)·C(70)	-139.30(2)
N(43)·Pd(10)·N(36)·C(69)	99.282(18)
N(31)·Pd(10)·N(36)·C(69)	-83.058(19)
N(44)·Pd(10)·N(36)·C(69)	39.76(2)
N(38)·Pd(7)·N(37)·C(71)	-26.172(6)
N(29)·Pd(7)·N(37)·C(71)	-73.08(2)
N(26)·Pd(7)·N(37)·C(71)	150.512(7)
N(37)·Pd(7)·N(38)·C(72)	-5.3
N(29)·Pd(7)·N(38)·C(72)	172.118(2)
N(26)·Pd(7)·N(38)·C(72)	-75.21(3)
N(40)·Pd(8)·N(39)·C(73)	12.016(4)
N(32)·Pd(8)·N(39)·C(73)	-166.594(4)
N(27)·Pd(8)·N(39)·C(73)	161.505(9)
N(32)·Pd(8)·N(40)·C(74)	15.053(6)
N(27)·Pd(8)·N(40)·C(74)	169.358(1)
N(39)·Pd(8)·N(40)·C(74)	-13.524(2)
N(42)·Pd(9)·N(41)·C(75)	-8.609(4)
N(33)·Pd(9)·N(41)·C(75)	-83.143(12)
N(30)·Pd(9)·N(41)·C(75)	173.764(3)
N(41)·Pd(9)·N(42)·C(76)	-20.728(9)

N(33)·Pd(9)·N(42)·C(76)	153.203(12)
N(30)·Pd(9)·N(42)·C(76)	48.603(14)
N(36)·Pd(10)·N(43)·C(77)	-167.522(5)
N(31)·Pd(10)·N(43)·C(77)	59.30(2)
N(44)·Pd(10)·N(43)·C(77)	10.153(4)
N(43)·Pd(10)·N(44)·C(78)	23.730(12)
N(36)·Pd(10)·N(44)·C(78)	83.47(2)
N(31)·Pd(10)·N(44)·C(78)	-153.839(12)
N(45)·Pd(11)·N(46)·C(80)	26.741(12)
N(25)·Pd(11)·N(46)·C(80)	-149.080(14)
N(34)·Pd(11)·N(46)·C(80)	-24.734(7)
N(35)·Pd(12)·N(47)·C(81)	-71.813(18)
N(28)·Pd(12)·N(47)·C(81)	156.793(11)
N(48)·Pd(12)·N(47)·C(81)	-19.716(10)
N(47)·Pd(12)·N(48)·C(82)	-13.108(6)
N(35)·Pd(12)·N(48)·C(82)	163.445(8)
N(28)·Pd(12)·N(48)·C(82)	-47.52(2)
O(12)·O(11)·N(53)·O(10)	-178.664(4)
O(11)·O(12)·N(53)·O(10)	179.267(2)
C(1)·Si(1)·C(3)·C(6)	150.533(13)
C(7)·Si(1)·C(3)·C(6)	-91.75(2)
C(2)·Si(1)·C(3)·C(6)	17.073(5)
C(1)·Si(1)·C(3)·C(4)	-25.476(12)
C(7)·Si(1)·C(3)·C(4)	92.24(2)

C(2)-Si(1)-C(3)-C(4)	-158.936(6)
C(5)-N(1)-C(4)-C(3)	-2.905(1)
Pd(5)-N(1)-C(4)-C(3)	176.742(1)
C(6)-C(3)-C(4)-N(1)	-0.4
Si(1)-C(3)-C(4)-N(1)	175.400(3)
C(4)-N(1)-C(5)-N(2)	5.954(2)
Pd(5)-N(1)-C(5)-N(2)	-173.691(3)
C(6)-N(2)-C(5)-N(1)	-5.352(2)
Pd(1)-N(2)-C(5)-N(1)	174.708(2)
C(5)-N(2)-C(6)-C(3)	2.664(2)
Pd(1)-N(2)-C(6)-C(3)	-177.396(2)
C(4)-C(3)-C(6)-N(2)	0.278(1)
Si(1)-C(3)-C(6)-N(2)	-175.425(2)
C(1)-Si(1)-C(7)-C(8)	-154.607(12)
C(2)-Si(1)-C(7)-C(8)	-27.811(5)
C(3)-Si(1)-C(7)-C(8)	88.48(2)
C(1)-Si(1)-C(7)-C(10)	29.398(13)
C(2)-Si(1)-C(7)-C(10)	156.194(4)
C(3)-Si(1)-C(7)-C(10)	-87.51(3)
C(10)-C(7)-C(8)-N(3)	-0.6
Si(1)-C(7)-C(8)-N(3)	-176.221(2)
C(9)-N(3)-C(8)-C(7)	-1.236(1)
Pd(2)-N(3)-C(8)-C(7)	-178.8
C(8)-N(3)-C(9)-N(4)	4.021(3)

Pd(2)·N(3)·C(9)·N(4)	-178.8
C(10)·N(4)·C(9)·N(3)	-5.500(4)
Pd(6)·N(4)·C(9)·N(3)	178.973(1)
C(8)·C(7)·C(10)·N(4)	-0.6
Si(1)·C(7)·C(10)·N(4)	175.543(2)
C(9)·N(4)·C(10)·C(7)	3.904(2)
Pd(6)·N(4)·C(10)·C(7)	179.4
C(11)·Si(2)·C(13)·C(16)	144.355(10)
C(17)·Si(2)·C(13)·C(16)	-101.059(19)
C(12)·Si(2)·C(13)·C(16)	13.209(6)
C(11)·Si(2)·C(13)·C(14)	-20.309(6)
C(17)·Si(2)·C(13)·C(14)	94.28(2)
C(12)·Si(2)·C(13)·C(14)	-151.455(11)
C(16)·C(13)·C(14)·N(5)	17.225(4)
Si(2)·C(13)·C(14)·N(5)	-178.8
C(15)·N(5)·C(14)·C(13)	-20.511(6)
Pd(1)·N(5)·C(14)·C(13)	169.646(3)
C(14)·N(5)·C(15)·N(6)	9.345(2)
Pd(1)·N(5)·C(15)·N(6)	179.6
C(16)·N(6)·C(15)·N(5)	5.693(2)
Pd(3)·N(6)·C(15)·N(5)	177.0
C(14)·C(13)·C(16)·N(6)	-4.856(1)
Si(2)·C(13)·C(16)·N(6)	-169.205(3)
C(15)·N(6)·C(16)·C(13)	-8.005(4)

Pd(3)·N(6)·C(16)·C(13)	-179.2
C(11)·Si(2)·C(17)·C(20)	31.267(11)
C(13)·Si(2)·C(17)·C(20)	-84.265(19)
C(12)·Si(2)·C(17)·C(20)	160.257(7)
C(11)·Si(2)·C(17)·C(18)	-144.011(13)
C(13)·Si(2)·C(17)·C(18)	100.46(2)
C(12)·Si(2)·C(17)·C(18)	-15.020(5)
C(19)·N(7)·C(18)·C(17)	4.964(2)
Pd(4)·N(7)·C(18)·C(17)	177.3
C(20)·C(17)·C(18)·N(7)	0.1
Si(2)·C(17)·C(18)·N(7)	175.514(1)
C(18)·N(7)·C(19)·N(8)	-7.536(2)
Pd(4)·N(7)·C(19)·N(8)	178.9
C(20)·N(8)·C(19)·N(7)	6.703(2)
Pd(2)·N(8)·C(19)·N(7)	-175.800(1)
C(19)·N(8)·C(20)·C(17)	-2.945(1)
Pd(2)·N(8)·C(20)·C(17)	179.9
C(18)·C(17)·C(20)·N(8)	-1.019(1)
Si(2)·C(17)·C(20)·N(8)	-176.024(1)
C(22)·Si(3)·C(23)·C(26)	41.22(2)
C(21)·Si(3)·C(23)·C(26)	164.011(4)
C(27)·Si(3)·C(23)·C(26)	-84.65(2)
C(22)·Si(3)·C(23)·C(24)	-142.939(19)
C(21)·Si(3)·C(23)·C(24)	-20.144(6)

C(27)-Si(3)-C(23)-C(24)	91.19(2)
C(25)-N(9)-C(24)-C(23)	-3.023(2)
Pd(3)-N(9)-C(24)-C(23)	-177.6
C(26)-C(23)-C(24)-N(9)	-6.835(3)
Si(3)-C(23)-C(24)-N(9)	177.990(1)
C(26)-N(10)-C(25)-N(9)	-4.078(2)
Pd(5)-N(10)-C(25)-N(9)	172.446(4)
C(24)-N(9)-C(25)-N(10)	7.841(4)
Pd(3)-N(9)-C(25)-N(10)	-177.848(2)
C(24)-C(23)-C(26)-N(10)	10.678(4)
Si(3)-C(23)-C(26)-N(10)	-174.141(2)
C(25)-N(10)-C(26)-C(23)	-4.370(2)
Pd(5)-N(10)-C(26)-C(23)	179.625(1)
C(22)-Si(3)-C(27)-C(30)	142.742(16)
C(21)-Si(3)-C(27)-C(30)	15.332(4)
C(23)-Si(3)-C(27)-C(30)	-95.894(19)
C(22)-Si(3)-C(27)-C(28)	-32.475(15)
C(21)-Si(3)-C(27)-C(28)	-159.885(6)
C(23)-Si(3)-C(27)-C(28)	88.889(18)
C(29)-N(11)-C(28)-C(27)	2.4
Pd(6)-N(11)-C(28)-C(27)	174.529(2)
C(30)-C(27)-C(28)-N(11)	-0.3
Si(3)-C(27)-C(28)-N(11)	175.453(1)
C(28)-N(11)-C(29)-N(12)	0.8

Pd(6)-N(11)-C(29)-N(12)	-171.961(4)
C(30)-N(12)-C(29)-N(11)	-6.650(2)
Pd(4)-N(12)-C(29)-N(11)	-175.280(1)
C(29)-N(12)-C(30)-C(27)	9.026(4)
Pd(4)-N(12)-C(30)-C(27)	178.3
C(28)-C(27)-C(30)-N(12)	-5.256(2)
Si(3)-C(27)-C(30)-N(12)	179.7
Pd(2)-N(16)-C(31)-C(32)	-27.713(12)
Pd(2)-N(15)-C(32)-C(31)	-26.720(11)
N(16)-C(31)-C(32)-N(15)	36.334(16)
Pd(3)-N(17)-C(33)-C(34)	-34.127(10)
N(17)-C(33)-C(34)-N(18)	39.496(14)
Pd(3)-N(18)-C(34)-C(33)	-26.358(11)
Pd(4)-N(19)-C(35)-C(36)	47.290(8)
Pd(4)-N(20)-C(36)-C(35)	48.472(11)
N(19)-C(35)-C(36)-N(20)	-59.134(14)
Pd(5)-N(21)-C(37)-C(38)	-40.181(17)
N(21)-C(37)-C(38)-N(22)	56.184(19)
Pd(5)-N(22)-C(38)-C(37)	-43.411(13)
Pd(6)-N(23)-C(39)-C(40)	-22.729(9)
N(23)-C(39)-C(40)-N(24)	27.953(9)
Pd(6)-N(24)-C(40)-C(39)	-21.950(7)
C(41)-Si(4)-C(43)-C(46)	157.754(5)
C(47)-Si(4)-C(43)-C(46)	-84.85(2)

C(42)·Si(4)·C(43)·C(46)	30.934(14)
C(41)·Si(4)·C(43)·C(44)	-26.839(6)
C(47)·Si(4)·C(43)·C(44)	90.56(2)
C(42)·Si(4)·C(43)·C(44)	-153.659(12)
C(46)·C(43)·C(44)·N(25)	0.867(1)
Si(4)·C(43)·C(44)·N(25)	-173.539(3)
C(45)·N(25)·C(44)·C(43)	-7.960(4)
Pd(11)·N(25)·C(44)·C(43)	-179.8
C(46)·N(26)·C(45)·N(25)	-13.348(6)
Pd(7)·N(26)·C(45)·N(25)	174.294(2)
C(44)·N(25)·C(45)·N(26)	12.491(4)
Pd(11)·N(25)·C(45)·N(26)	-175.057(1)
C(44)·C(43)·C(46)·N(26)	0.416(1)
Si(4)·C(43)·C(46)·N(26)	174.557(1)
C(45)·N(26)·C(46)·C(43)	6.895(2)
Pd(7)·N(26)·C(46)·C(43)	179.2
C(41)·Si(4)·C(47)·C(50)	21.792(4)
C(42)·Si(4)·C(47)·C(50)	153.320(12)
C(43)·Si(4)·C(47)·C(50)	-96.96(2)
C(41)·Si(4)·C(47)·C(48)	-147.391(7)
C(42)·Si(4)·C(47)·C(48)	-15.863(8)
C(43)·Si(4)·C(47)·C(48)	93.85(2)
C(49)·N(27)·C(48)·C(47)	-25.112(8)
Pd(8)·N(27)·C(48)·C(47)	174.156(3)

C(50)·C(47)·C(48)·N(27)	18.157(8)
Si(4)·C(47)·C(48)·N(27)	-172.479(3)
C(48)·N(27)·C(49)·N(28)	16.663(6)
Pd(8)·N(27)·C(49)·N(28)	177.9
C(50)·N(28)·C(49)·N(27)	-0.8
Pd(12)·N(28)·C(49)·N(27)	171.131(3)
C(48)·C(47)·C(50)·N(28)	-5.925(3)
Si(4)·C(47)·C(50)·N(28)	-174.700(2)
C(49)·N(28)·C(50)·C(47)	-3.155(1)
Pd(12)·N(28)·C(50)·C(47)	-176.364(1)
C(51)·Si(5)·C(53)·C(54)	-48.38(2)
C(57)·Si(5)·C(53)·C(54)	79.40(3)
C(52)·Si(5)·C(53)·C(54)	-170.387(2)
C(51)·Si(5)·C(53)·C(56)	138.45(2)
C(57)·Si(5)·C(53)·C(56)	-93.77(2)
C(52)·Si(5)·C(53)·C(56)	16.444(4)
C(56)·C(53)·C(54)·N(29)	-17.227(7)
Si(5)·C(53)·C(54)·N(29)	170.497(4)
C(55)·N(29)·C(54)·C(53)	6.584(3)
Pd(7)·N(29)·C(54)·C(53)	-172.701(2)
C(56)·N(30)·C(55)·N(29)	-3.388(1)
Pd(9)·N(30)·C(55)·N(29)	165.814(6)
C(54)·N(29)·C(55)·N(30)	3.409(2)
Pd(7)·N(29)·C(55)·N(30)	-177.291(1)

C(55)-N(30)-C(56)-C(53)	-5.143(3)
Pd(9)-N(30)-C(56)-C(53)	-175.135(3)
C(54)-C(53)-C(56)-N(30)	15.573(8)
Si(5)-C(53)-C(56)-N(30)	-171.534(5)
C(51)-Si(5)-C(57)-C(58)	-138.103(18)
C(52)-Si(5)-C(57)-C(58)	-16.171(5)
C(53)-Si(5)-C(57)-C(58)	97.589(18)
C(51)-Si(5)-C(57)-C(60)	40.215(18)
C(52)-Si(5)-C(57)-C(60)	162.147(5)
C(53)-Si(5)-C(57)-C(60)	-84.093(18)
C(60)-C(57)-C(58)-N(31)	-1.1
Si(5)-C(57)-C(58)-N(31)	177.185(1)
C(59)-N(31)-C(58)-C(57)	0.538(2)
Pd(10)-N(31)-C(58)-C(57)	180.0
C(60)-N(32)-C(59)-N(31)	2.235(2)
Pd(8)-N(32)-C(59)-N(31)	176.982(2)
C(58)-N(31)-C(59)-N(32)	-1.012(2)
Pd(10)-N(31)-C(59)-N(32)	179.5
C(59)-N(32)-C(60)-C(57)	-2.882(2)
Pd(8)-N(32)-C(60)-C(57)	-177.271(1)
C(58)-C(57)-C(60)-N(32)	2.210(1)
Si(5)-C(57)-C(60)-N(32)	-176.187(1)
C(62)-Si(6)-C(63)-C(66)	31.897(8)
C(67)-Si(6)-C(63)-C(66)	-83.18(2)

C(61)·Si(6)·C(63)·C(66)	155.256(11)
C(62)·Si(6)·C(63)·C(64)	-140.203(10)
C(67)·Si(6)·C(63)·C(64)	104.718(19)
C(61)·Si(6)·C(63)·C(64)	-16.843(8)
C(65)·N(33)·C(64)·C(63)	1.522(1)
Pd(9)·N(33)·C(64)·C(63)	177.075(2)
C(66)·C(63)·C(64)·N(33)	1.5
Si(6)·C(63)·C(64)·N(33)	174.597(1)
C(66)·N(34)·C(65)·N(33)	-5.500(1)
Pd(11)·N(34)·C(65)·N(33)	-179.2
C(64)·N(33)·C(65)·N(34)	0.0
Pd(9)·N(33)·C(65)·N(34)	-175.038(2)
C(65)·N(34)·C(66)·C(63)	8.335(4)
Pd(11)·N(34)·C(66)·C(63)	-178.1
C(64)·C(63)·C(66)·N(34)	-5.767(3)
Si(6)·C(63)·C(66)·N(34)	-178.0
C(63)·Si(6)·C(67)·C(68)	74.524(19)
C(62)·Si(6)·C(67)·C(68)	-40.481(15)
C(61)·Si(6)·C(67)·C(68)	-160.777(6)
C(63)·Si(6)·C(67)·C(70)	-95.340(18)
C(62)·Si(6)·C(67)·C(70)	149.654(11)
C(61)·Si(6)·C(67)·C(70)	29.359(9)
C(69)·N(35)·C(68)·C(67)	-6.299(2)
Pd(12)·N(35)·C(68)·C(67)	-174.280(3)

C(70)·C(67)·C(68)·N(35)	-7.305(2)
Si(6)·C(67)·C(68)·N(35)	-176.897(1)
C(68)·N(35)·C(69)·N(36)	14.970(5)
Pd(12)·N(35)·C(69)·N(36)	-176.298(1)
C(70)·N(36)·C(69)·N(35)	-8.306(3)
Pd(10)·N(36)·C(69)·N(35)	172.498(3)
C(69)·N(36)·C(70)·C(67)	-4.815(2)
Pd(10)·N(36)·C(70)·C(67)	174.245(2)
C(68)·C(67)·C(70)·N(36)	13.120(5)
Si(6)·C(67)·C(70)·N(36)	-176.157(1)
Pd(7)·N(37)·C(71)·C(72)	52.691(14)
N(37)·C(71)·C(72)·N(38)	-61.82(2)
Pd(7)·N(38)·C(72)·C(71)	39.424(17)
Pd(8)·N(39)·C(73)·C(74)	-1.8
N(39)·C(73)·C(74)·N(40)	-11.192(2)
Pd(8)·N(40)·C(74)·C(73)	18.286(6)
Pd(9)·N(41)·C(75)·C(76)	42.271(15)
N(41)·C(75)·C(76)·N(42)	-58.20(2)
Pd(9)·N(42)·C(76)·C(75)	40.426(9)
Pd(10)·N(43)·C(77)·C(78)	-36.387(10)
Pd(10)·N(44)·C(78)·C(77)	-46.550(9)
N(43)·C(77)·C(78)·N(44)	52.743(12)
Pd(11)·N(46)·C(80)·C(79)	-59.866(18)
Pd(12)·N(47)·C(81)·C(82)	43.376(17)

Pd(12)-N(48)-C(82)-C(81)	41.899(15)
N(47)-C(81)-C(82)-N(48)	-52.55(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

X-ray crystal structure analysis

表 2・13. 3a の結晶学的データ

Identification code	(Me ₂ Si(C ₆ H ₄ C ₄ H ₃ N ₂) ₂) ₄ (C ₂ H ₄ N ₂ H ₄ PdN ₂ O ₆) ₈
Empirical formula	C ₁₀₄ H ₁₄₄ N ₄₈ O ₄₈ Pd ₈ Si ₄
Formula weight	3774.1
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	triclinic, $P\bar{1}$
Unit cell <i>dimensions</i>	$a = 19.665(4)$ Å $\alpha = 91.282(11)$ deg. $b = 19.879(4)$ Å $\beta = 119.641(10)$ deg.

	$c = 19.887(3) \text{ \AA}$
	$\gamma = 119.623(8) \text{ deg.}$
Volume	$5495.2(19) \text{ \AA}^3$
Z, Calculated density	2, 1.464 Mg/m^3
Absorption coefficient	1.075 mm^{-1}
F(000)	2441
Crystal size	$0.10 \times 0.10 \times 0.10 \text{ mm}^3$
Theta range for data collection	2.39 to 22.50 deg.
Limiting indices	$0 \leq h \leq 21, -21 \leq k \leq 18,$ $-21 \leq l \leq 17$
Reflections collected / unique	12138 / 12138 [R(int) = 0.0000]
Completeness to theta = 22.50	84.5%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2

Data / restraints / parameters	12138 / 0 / 753
Goodness-of-fit on F^2	2.057
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.1576$, $wR_2 = 0.3789$
R indices (all data)	$R_1 = 0.2298$, $wR_2 = 0.4064$
Extinction coefficient	0.0110(13)
Largest diff. peak and hole	1.419 and -0.840 e. \AA^{-3}

表2-14

Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for shelxl.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Pd(1)	2187(1)	350(1)	1014(1)	63(1)
Pd(2)	4180(1)	3164(1)	3828(1)	62(1)
Pd(3)	7815(1)	3986(1)	4650(1)	62(1)
Pd(4)	5821(1)	1172(1)	1833(1)	63(1)
Si(5)	2633(7)	1369(5)	-3640(5)	90(3)
Si(7)	9900(6)	6275(6)	1280(6)	97(3)
N(8)	3128(18)	774(12)	676(13)	76(6)
N(9)	7452(14)	3567(12)	3522(12)	59(5)

N(10)	2582(15)	1514(12)	1471(13)	62(5)
N(11)	4640(16)	1138(12)	1084(13)	66(6)
N(15)	5034(18)	-70(13)	1379(13)	76(7)
C(16)	6170(20)	6874(18)	3138(18)	82(8)
N(18)	6793(19)	4261(14)	4216(11)	75(7)
C(19)	8400(20)	4114(19)	1650(20)	91(10)
N(20)	2978(17)	2412(16)	3797(14)	95(8)
N(21)	5353(17)	3931(13)	3884(11)	69(6)
C(22)	5520(30)	4668(18)	3754(17)	92(11)
C(23)	6665(13)	2437(11)	2343(14)	44(6)
N(24)	3347(14)	2642(14)	2557(12)	65(6)
N(26)	1257(14)	-129(13)	1332(14)	87(7)

N(28)	4914(18)	3604(14)	5035(12)	85(7)
C(29)	6770(20)	2730(20)	3110(16)	86(10)
C(30)	1680(20)	2716(17)	-137(15)	80(8)
C(32)	1852(14)	2894(13)	625(15)	62(7)
C(33)	7660(20)	3786(17)	2477(17)	74(8)
C(34)	8849(18)	5712(15)	1958(14)	66(7)
C(36)	4060(20)	948(15)	1290(20)	97(11)
N(37)	8717(15)	3656(16)	5097(13)	92(9)
C(38)	6690(20)	6067(18)	3781(19)	73(8)
C(39)	6469(17)	5267(18)	3922(18)	90(10)
C(40)	7910(20)	7519(18)	4285(19)	89(9)
C(41)	3529(19)	1081(15)	-279(17)	66(7)

C(42)	2930(20)	1342(16)	-2613(18)	69(8)
N(43)	6984(16)	1157(14)	2560(14)	92(7)
C(44)	6976(17)	2872(16)	1972(18)	70(8)
C(45)	2324(19)	2577(15)	1226(13)	62(7)
C(46)	8184(16)	4395(18)	2095(16)	78(9)
N(47)	8188(16)	4377(14)	5769(11)	82(7)
C(48)	4460(20)	1237(14)	344(16)	89(10)
N(50)	1762(16)	-807(12)	567(16)	93(8)
C(53)	3179(19)	1918(16)	2242(16)	59(7)
C(54)	2165(17)	1857(18)	937(15)	67(7)
C(58)	7841(19)	4084(17)	3183(18)	66(7)
C(59)	1133(19)	3072(17)	-719(17)	89(9)

C(60)	2350(20)	712(17)	-1749(18)	84(8)
C(61)	7680(30)	6774(19)	4300(20)	88(9)
C(62)	2810(20)	846(15)	-66(15)	79(9)
C(63)	8290(17)	5139(17)	2295(17)	85(10)
C(64)	1602(19)	3333(17)	903(16)	74(7)
C(68)	3820(30)	1836(19)	-1900(20)	84(8)
C(69)	7150(20)	5045(18)	4118(16)	92(10)
C(71)	3338(19)	1235(16)	-1019(13)	54(6)
C(73)	3430(30)	1260(20)	-3770(20)	118(12)
C(75)	4070(20)	1829(17)	-1013(17)	94(10)
C(76)	5924(19)	3690(20)	4049(13)	109(15)
C(78)	3410(30)	2630(30)	4750(20)	200(20)

C(81)	5920(20)	6036(16)	3190(16)	77(8)
C(85)	1130(20)	3620(18)	336(18)	84(8)
C(86)	8850(20)	4630(20)	1360(20)	103(10)
C(87)	9193(17)	5524(17)	1540(19)	80(8)
C(89)	7110(30)	7630(20)	3651(19)	83(9)
C(93)	10912(18)	7170(20)	2200(20)	135(16)
C(94)	2100(20)	750(18)	-2512(18)	91(9)
C(96)	1490(30)	515(19)	-4436(19)	160(20)
C(97)	3006(19)	3019(16)	2120(16)	69(7)
C(99)	9215(17)	6537(16)	497(16)	67(7)
C(98)	10310(20)	5810(30)	780(20)	150(18)
C(100)	6520(40)	200(30)	2350(30)	148(16)

C(118)	1140(30)	-1350(20)	840(30)	134(14)
C(122)	8980(30)	4090(30)	6290(30)	230(30)
C(121)	4290(30)	3190(40)	5320(30)	210(30)
C(125)	870(40)	-1020(20)	1130(30)	200(20)
C(124)	5630(30)	-330(20)	1690(30)	160(20)
C(123)	9140(70)	3870(70)	5740(70)	530(90)
Cl(126)	5003(6)	327(5)	4677(5)	101(3)
O(127)	5015(13)	2581(12)	2455(12)	90(5)
N(128)	4990(20)	3048(18)	1911(18)	122(9)
N(136)	3467(18)	9176(16)	1539(16)	105(8)
N(143)	7724(19)	1924(17)	4279(17)	113(9)
N(133)	3451(18)	6521(15)	4175(15)	103(8)

N(131)	4950(60)	4560(50)	390(50)	380(30)
N(135)	2750(50)	7400(50)	1650(50)	340(30)
N(137)	1310(70)	8850(60)	4450(60)	500(50)
N(140)	2310(18)	730(16)	3058(16)	106(8)
N(134)	3010(50)	6970(50)	2540(50)	360(30)
N(132)	7430(20)	6530(20)	1530(20)	152(11)
N(144)	9670(30)	4000(20)	4200(20)	174(13)
N(138)	780(60)	8940(60)	3510(60)	460(40)
N(145)	320(30)	790(30)	990(30)	206(19)
N(141)	4260(30)	1040(20)	2990(20)	185(14)
N(142)	5940(40)	2080(30)	4120(30)	260(20)
N(139)	3850(30)	4660(20)	3500(20)	174(14)

N(130)	6100(20)	1520(20)	270(20)	153(12)
N(129)	6480(30)	720(30)	610(30)	199(16)

表2-15 (原子間距離 / Å)

Pd(1)-N(26)	2.03(2)
Pd(1)-N(50)	2.01(2)
Pd(1)-N(10)	2.05(2)
Pd(1)-N(8)	2.075(19)
Pd(2)-N(28)	1.960(19)
Pd(2)-N(21)	1.98(2)
Pd(2)-N(20)	2.05(2)
Pd(2)-N(24)	2.06(2)
Pd(3)-N(47)	1.961(19)
Pd(3)-N(37)	2.00(3)
Pd(3)-N(9)	1.995(19)

Pd(3)-N(18)	2.12(2)
Pd(3)-C(123)	2.56(8)
Pd(4)-N(15)	2.01(2)
Pd(4)-N(11)	2.01(2)
Pd(4)-C(23)	2.051(19)
Pd(4)-N(43)	2.03(2)
Pd(4)-C(124)	2.81(5)
Si(5)-C(96)	1.74(4)
Si(5)-C(73)	1.82(4)
Si(5)-C(89)	1.80(3)
Si(5)-C(42)	1.84(3)
Si(7)-C(98)	1.98(5)

Si(7)-C(87)	1.77(3)
Si(7)-C(99)	1.78(3)
Si(7)-C(93)	1.80(4)
N(8)-C(62)	1.33(3)
N(8)-C(36)	1.46(3)
N(9)-C(58)	1.36(3)
N(9)-C(29)	1.37(3)
N(10)-C(53)	1.27(3)
N(10)-C(54)	1.41(3)
N(11)-C(36)	1.29(3)
N(11)-C(48)	1.38(3)
N(15)-C(124)	1.39(6)

C(16)-C(89)	1.43(4)
C(16)-C(81)	1.51(3)
N(18)-C(69)	1.42(3)
N(18)-C(76)	1.35(3)
C(19)-C(86)	1.35(3)
C(19)-C(46)	1.36(4)
N(20)-C(78)	1.58(4)
N(21)-C(76)	1.34(4)
N(21)-C(22)	1.40(3)
C(22)-C(39)	1.48(4)
C(23)-C(44)	1.27(3)
C(23)-C(29)	1.49(3)

N(24)-C(97)	1.31(3)
N(24)-C(53)	1.36(3)
N(26)-C(125)	1.49(5)
N(28)-C(121)	1.48(4)
C(30)-C(32)	1.38(3)
C(30)-C(59)	1.60(3)
C(32)-C(64)	1.41(3)
C(32)-C(45)	1.48(3)
C(33)-C(58)	1.30(3)
C(33)-C(44)	1.51(4)
C(33)-C(46)	1.64(3)
C(34)-C(87)	1.44(4)

C(34)-C(63)	1.57(3)
N(37)-C(123)	1.04(10)
C(38)-C(81)	1.34(4)
C(38)-C(61)	1.44(4)
C(38)-C(39)	1.50(4)
C(39)-C(69)	1.48(4)
C(40)-C(61)	1.32(3)
C(40)-C(89)	1.58(4)
C(41)-C(62)	1.53(4)
C(41)-C(48)	1.47(4)
C(41)-C(71)	1.41(3)
C(42)-C(68)	1.35(4)

C(42)-C(94)	1.58(4)
N(43)-C(100)	1.59(4)
C(45)-C(54)	1.35(3)
C(45)-C(97)	1.46(3)
C(46)-C(63)	1.41(4)
N(47)-C(122)	1.77(5)
N(50)-C(118)	1.53(4)
C(59)-C(99)	1.44(4)
C(60)-C(94)	1.36(3)
C(60)-C(71)	1.46(3)
C(64)-C(85)	1.41(3)
C(68)-C(75)	1.58(4)

C(71)-C(75)	1.33(3)
C(78)-C(121)	1.27(5)
C(85)-C(99)	1.40(3)
C(86)-C(87)	1.51(4)
C(89)-Si(5)	1.80(3)
C(99)-C(59)	1.44(4)
C(99)-C(85)	1.40(3)
C(100)-C(124)	1.31(5)
C(118)-C(125)	1.29(5)
C(122)-C(123)	1.40(11)
Cl(126)-Cl(126)	1.848(13)
O(127)-N(128)	1.44(3)

N(137)·N(138)

1.70(11)

表2-16 (結合角 / °)

N(26)-Pd(1)-N(50)	87.9(9)
N(26)-Pd(1)-N(10)	90.4(8)
N(50)-Pd(1)-N(10)	178.1(8)
N(26)-Pd(1)-N(8)	176.6(9)
N(50)-Pd(1)-N(8)	88.9(9)
N(10)-Pd(1)-N(8)	92.9(7)
N(28)-Pd(2)-N(21)	90.9(8)
N(28)-Pd(2)-N(20)	87.8(9)
N(21)-Pd(2)-N(20)	177.7(10)
N(28)-Pd(2)-N(24)	176.7(9)
N(21)-Pd(2)-N(24)	92.3(7)

N(20)·Pd(2)·N(24)	89.1(8)
N(47)·Pd(3)·N(37)	89.0(9)
N(47)·Pd(3)·N(9)	178.2(7)
N(37)·Pd(3)·N(9)	89.3(8)
N(47)·Pd(3)·N(18)	88.4(7)
N(37)·Pd(3)·N(18)	174.8(9)
N(9)·Pd(3)·N(18)	93.3(7)
N(47)·Pd(3)·C(123)	67(2)
N(37)·Pd(3)·C(123)	22(2)
N(9)·Pd(3)·C(123)	111(2)
N(18)·Pd(3)·C(123)	155(2)
N(15)·Pd(4)·N(11)	90.6(9)

N(15)-Pd(4)-C(23)	177.5(9)
N(11)-Pd(4)-C(23)	91.7(8)
N(15)-Pd(4)-N(43)	87.1(9)
N(11)-Pd(4)-N(43)	177.7(9)
C(23)-Pd(4)-N(43)	90.6(8)
N(15)-Pd(4)-C(124)	27.6(10)
N(11)-Pd(4)-C(124)	118.1(12)
C(23)-Pd(4)-C(124)	150.2(12)
N(43)-Pd(4)-C(124)	59.6(13)
C(96)-Si(5)-C(73)	104(2)
C(96)-Si(5)-C(89)	116.4(18)
C(73)-Si(5)-C(89)	108.6(15)

C(96)-Si(5)-C(42)	112.3(16)
C(73)-Si(5)-C(42)	107.2(14)
C(89)-Si(5)-C(42)	107.9(12)
C(98)-Si(7)-C(87)	110.0(16)
C(98)-Si(7)-C(99)	104.8(15)
C(87)-Si(7)-C(99)	111.0(12)
C(98)-Si(7)-C(93)	111.9(17)
C(87)-Si(7)-C(93)	108.5(15)
C(99)-Si(7)-C(93)	110.6(14)
C(62)-N(8)-C(36)	128(2)
C(62)-N(8)-Pd(1)	117(2)
C(36)-N(8)-Pd(1)	114.5(18)

C(58)-N(9)-C(29)	123(2)
C(58)-N(9)-Pd(3)	121.9(18)
C(29)-N(9)-Pd(3)	115.4(17)
C(53)-N(10)-C(54)	119(2)
C(53)-N(10)-Pd(1)	120.0(16)
C(54)-N(10)-Pd(1)	120.5(18)
C(36)-N(11)-C(48)	125(3)
C(36)-N(11)-Pd(4)	118(2)
C(48)-N(11)-Pd(4)	117(2)
C(124)-N(15)-Pd(4)	110(2)
C(89)-C(16)-C(81)	124(2)
C(69)-N(18)-C(76)	130(3)

C(69)-N(18)-Pd(3)	112(2)
C(76)-N(18)-Pd(3)	118(2)
C(86)-C(19)-C(46)	118(3)
C(78)-N(20)-Pd(2)	102(2)
C(76)-N(21)-C(22)	126(3)
C(76)-N(21)-Pd(2)	115.7(18)
C(22)-N(21)-Pd(2)	118(2)
N(21)-C(22)-C(39)	116(3)
C(44)-C(23)-C(29)	128(2)
C(44)-C(23)-Pd(4)	120(2)
C(29)-C(23)-Pd(4)	112.5(16)
C(97)-N(24)-C(53)	125(2)

C(97)·N(24)·Pd(2)	117.8(19)
C(53)·N(24)·Pd(2)	116.7(15)
C(125)·N(26)·Pd(1)	105(2)
C(121)·N(28)·Pd(2)	112(2)
N(9)·C(29)·C(23)	113(3)
C(32)·C(30)·C(59)	111(3)
C(30)·C(32)·C(64)	127(2)
C(30)·C(32)·C(45)	118(2)
C(64)·C(32)·C(45)	115(2)
C(58)·C(33)·C(44)	123(2)
C(58)·C(33)·C(46)	121(3)
C(44)·C(33)·C(46)	116(2)

C(87)·C(34)·C(63) 128(2)

N(11)·C(36)·N(8) 117(3)

C(123)·N(37)·Pd(3) 111(3)

C(81)·C(38)·C(61) 128(2)

C(81)·C(38)·C(39) 115(3)

C(61)·C(38)·C(39) 117(2)

C(69)·C(39)·C(22) 121(3)

C(69)·C(39)·C(38) 120(2)

C(22)·C(39)·C(38) 119(2)

C(61)·C(40)·C(89) 120(3)

C(62)·C(41)·C(48) 118(2)

C(62)·C(41)·C(71) 120(2)

C(48)-C(41)-C(71)	121(2)
C(68)-C(42)-C(94)	115(2)
C(68)-C(42)-Si(5)	125(2)
C(94)-C(42)-Si(5)	120(2)
C(100)-N(43)-Pd(4)	103(2)
C(23)-C(44)-C(33)	112(2)
C(54)-C(45)-C(97)	117(2)
C(54)-C(45)-C(32)	119(2)
C(97)-C(45)-C(32)	124(2)
C(19)-C(46)-C(63)	133(2)
C(19)-C(46)-C(33)	119(3)
C(63)-C(46)-C(33)	108(3)

C(122)·N(47)·Pd(3)	99(2)
N(11)·C(48)·C(41)	119(3)
C(118)·N(50)·Pd(1)	106(2)
N(10)·C(53)·N(24)	120(2)
C(45)·C(54)·N(10)	122(2)
C(33)·C(58)·N(9)	120(3)
C(99)·C(59)·C(30)	124(3)
C(94)·C(60)·C(71)	122(2)
C(40)·C(61)·C(38)	120(3)
N(8)·C(62)·C(41)	112(2)
C(46)·C(63)·C(34)	105(3)
C(85)·C(64)·C(32)	116(2)

C(42)·C(68)·C(75) 125(3)

N(18)·C(69)·C(39) 110(3)

C(75)·C(71)·C(60) 124(2)

C(75)·C(71)·C(41) 118(2)

C(60)·C(71)·C(41) 117(2)

C(71)·C(75)·C(68) 114(3)

N(21)·C(76)·N(18) 116(3)

C(121)·C(78)·N(20) 124(4)

C(38)·C(81)·C(16) 113(3)

C(64)·C(85)·C(99) 129(3)

C(19)·C(86)·C(87) 124(3)

C(34)·C(87)·C(86) 111(2)

C(34)·C(87)·Si(7)	122(2)
C(86)·C(87)·Si(7)	127(2)
C(16)·C(89)·C(40)	114(2)
C(16)·C(89)·Si(5)	123(2)
C(40)·C(89)·Si(5)	122(2)
C(60)·C(94)·C(42)	119(2)
N(24)·C(97)·C(45)	116(2)
C(59)·C(99)·C(85)	112(2)
C(59)·C(99)·Si(7)	116(2)
C(85)·C(99)·Si(7)	132(2)
C(124)·C(100)·N(43)	119(3)
C(125)·C(118)·N(50)	117(3)

C(123)-C(122)-N(47)	106(4)
C(78)-C(121)-N(28)	115(4)
C(118)-C(125)-N(26)	123(3)
N(15)-C(124)-C(100)	118(4)
N(15)-C(124)-Pd(4)	42.2(16)
C(100)-C(124)-Pd(4)	78(2)
N(37)-C(123)-C(122)	130(7)
N(37)-C(123)-Pd(3)	47(3)
C(122)-C(123)-Pd(3)	86(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

参考文献

- 1) M. Fujita, Y. J. Kwon, O. Sasaki, K. Yamaguchi, and K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 7287(1995).
- 2) M. Fujita, S. Nagao, M. Iida, K. Ogata, and K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 1574(1993).
- 3) M. Fujita, S. Nagao, and K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 1649(1995).
- 4) K. Umemoto, K. Yamaguchi, and M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7150(2000).
- 5) N. Takeda, K. Umemoto, K. Yamaguchi, M. Fujita, *Nature*, **398**, 794 (1999).
- 6) J. -P. Bourgeois, M. Fujita, M. Kawano, S. Sakamoto, and K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 9260(2003).
- 7) D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*; Pergamon: Oxford, 1988.
- 8) J. Zhong, R. Jacques, A. Castel, and P. Rivier, *Huaxue Yanjiu Yu Yingyong*, **15**, 93(2003).
- 9) H. Matsumoto, M. Kasahara, I. Matsubara, M. Takahashi, T. Arai, M. Hasegawa, T. Nakano and Y. Nagai, *J. Organomet. Chem.*, **250**, 99(1983).

三章

ピリミジル基とパラジウムの配位結合を利用した 高周期 14 族元素 (Si、Ge) 架橋自己集合型多面体超分子の機能

序

空孔を有する超分子に予想される機能として最も基本的なものに包接能¹⁻⁵⁾がある。包接とはその空孔内に物質を捕らえることである。空間が存在し、そこにものが入る、非常に単純な現象であるが、この包接現象の応用範囲は広く、反応の制御^{6,7)}をはじめ、不安定化学種の単離、⁸⁻¹⁰⁾センサー^{11,12)}などへの検討がなされている。本章では、第2章で合成した空孔を有し、包接能が期待できる八面体型とプリズム型超分子について包接能の検討を行った。また別の機能として触媒能も検討した。それは第2章で合成した六面体、八面体およびプリズム型超分子は、2価のパラジウムが複数個、規則正しくナノスケールで配置された複核錯体であり、その構造に起因する特徴的な反応が期待できるためである。本章ではこれまでに報告例の無い、超分子を触媒に用いたケイ素-ケイ素結合の酸化反応およびアルコキシシラン生成反応についても述べる。


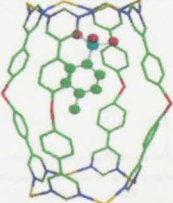
結果と考察

第2章で合成した八面体型、プリズム型超分子は芳香環で囲まれた空孔を有しているので NMR 活性なゲストが包接されたならば、芳香環の遮蔽効果によりゲストのケミカルシフトは包接されていないものに比べて高磁場シフトするはずである。それを利用し NMR を用いて包接能の検討を行った。ゲスト分子にテトラメチルアンモニウム *p*-トルエンスルホン酸を選択した。

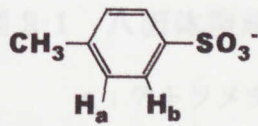
八面体型超分子テトラキス[μ_4 -ジメチルビス(4-ピリミジン-5-イルフェニル)シラン]-1:2:5:6 κ^4N,N',N'',N''' ; 2:3:6:7 κ^4N,N',N'',N''' ; 3:4:7:8 κ^4N,N',N'',N''' ; 4:1:8:5 κ^4N,N',N'',N''' ; *octahedro*-オクタキス[(エチレンジアミン- κ^2N,N)パラジウム(II)]十六(硝酸塩) **3a** とテトラメチルアンモニウム *p*-トルエンスルホン酸を混合し、DMSO-*d*₆: D₂O = 1 : 2 の溶媒で ¹H-NMR を測定した(図 3-1)。その結果、*p*-トルエンスルホン酸アニオンのフェニル基のプロトン、H_a が約 0.25 ppm と H_b が約 0.14 ppm、フェニル基上のメチル基は 0.19 ppm 高磁場シフトした(表 3-1)。また、テトラメチルアンモニウムのメチル基のケミカルシフトは変化しなかった。つまり *p*-トルエンスルホン酸アニオンのみが遮蔽効果を受けている。よって芳香環で構成された八面体型超分子の空孔には陰イオンである *p*-トルエンスルホン酸アニオンのみが包接されていることを強く示唆する結果であった。残念ながら単結晶 X 線結晶構造解析に適した結晶が得られなかったため構造解析には至らなかった。また CSI-MS スペクトルでも包接した状態の化学種を検出することは出来なかった。そしてプリズム型超分子ヘキサキス[μ_4 -1,4-ビス(4-ピリミジン-5-イルフェニルジメチルシリルメチル)ベンゼン]-1:2:9:12 κ^4N,N',N'',N''' ; 2:3:12:11 κ^4N,N',N'',N''' ;

$3:4:7:6\kappa^4N,N',N'',N'''$; $4:1:6:5\kappa^4N,N',N'',N'''$; $7:8:11:10\kappa^4N,N',N'',N'''$;
 $8:5:10:9\kappa^4N,N',N'',N'''$; *triangular prism* – ドデカキス[(エチレンジアミン・ κ^2N,N')パラジウム(II)]二十四(硝酸塩) **5** ではゲスト分子(テトラメチルアンモニウム *p*-トルエンスルホン酸)の高磁場シフトを観測できなかった。
 これは八面体型超分子の持つ約 900 Å³ という空孔に比べて、プリズム型超分子の持つ空孔が約 2500 Å³ と大きく包接することが困難であると判断した。

表 3-1 テトラメチルアンモニウム *p*-トルエンスルホン酸の包接による ¹H NMR の変化

	CH ₃	H _a	H _b
	2.24 ppm	7.19-7.21 ppm	7.49-7.51 ppm
	2.05 ppm	6.95 ppm	7.36 ppm

※測定条件 : DMSO-*d*₆: H₂O = 1 : 2



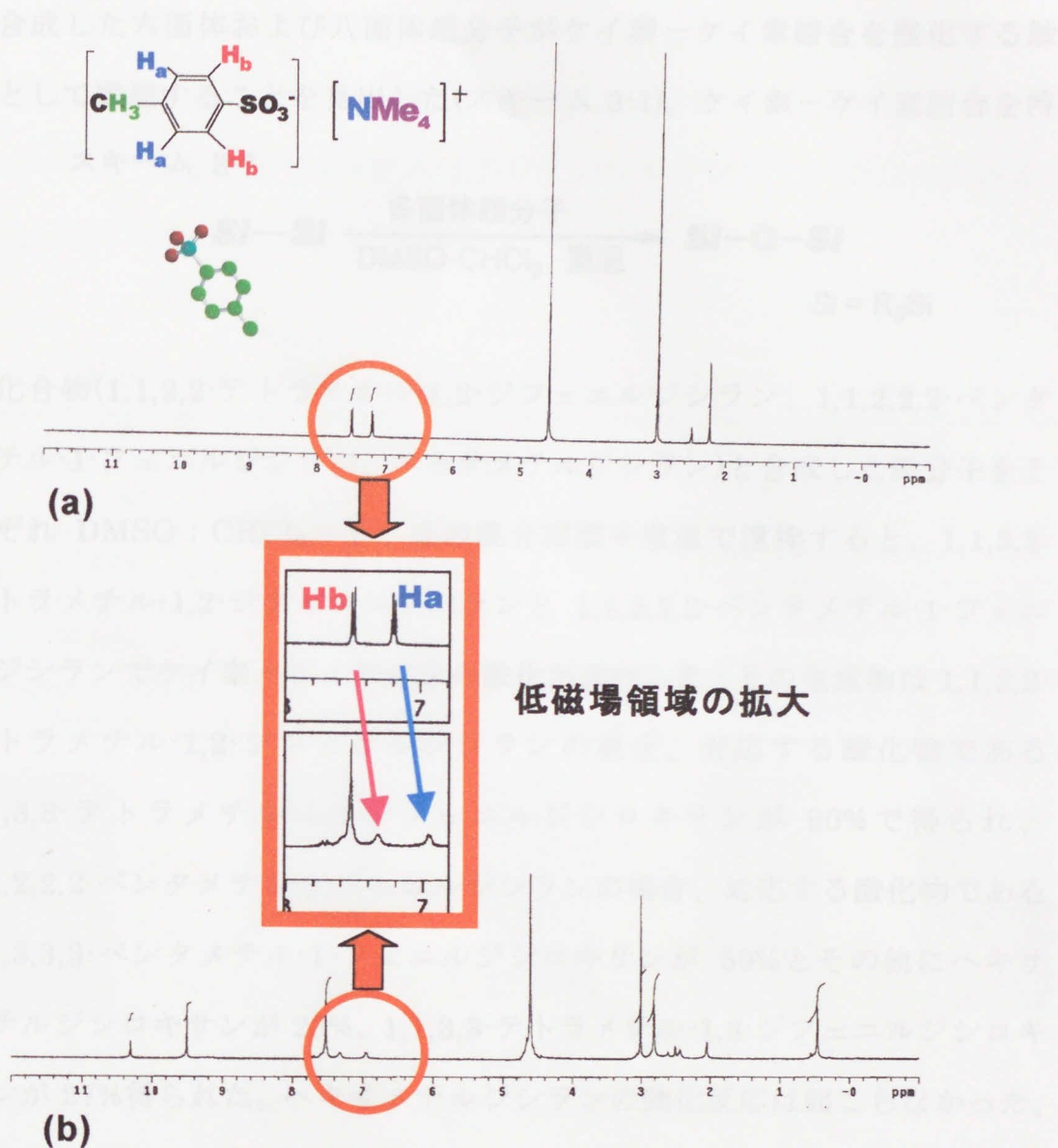


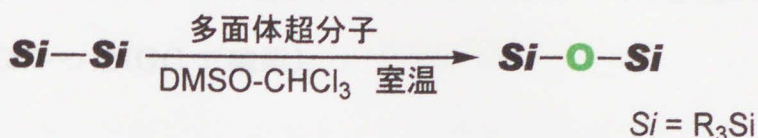
図 3-1 八面体型超分子の包接能の検討

a : テトラメチルアンモニウム p -トルエンスルホン酸の ^1H NMR チャート。

b : は超分子が p -トルエンスルホン酸アニオンを包接した ^1H NMR チャート。

合成した六面体および八面体超分子がケイ素-ケイ素結合を酸化する触媒として機能することを見出した(スキーム 3-1)。ケイ素-ケイ素結合を持

スキーム 3-1



つ化合物(1,1,2,2-テトラメチル-1,2-ジフェニルジシラン、1,1,2,2,2-ペンタメチル-1-フェニルジシラン、ヘキサメチルジシラン)と合成した超分子をそれぞれ DMSO : CHCl₃ = 1 : 2 の混合溶液中室温で攪拌すると、1,1,2,2-テトラメチル-1,2-ジフェニルジシランと 1,1,2,2,2-ペンタメチル-1-フェニルジシランでケイ素-ケイ素結合の酸化が進行した。その生成物は 1,1,2,2-テトラメチル-1,2-ジフェニルジシランの場合、対応する酸化物である 1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジフェニルジシロキサンが 90%で得られ、1,1,2,2,2-ペンタメチル-1-フェニルジシランの場合、対応する酸化物である 1,1,3,3,3-ペンタメチル-1-フェニルジシロキサンが 50%とその他にヘキサメチルジシロキサンが 23%、1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジフェニルジシロキサンが 27%得られた。ヘキサメチルジシランの酸化反応は起こらなかった。当然のことながら、超分子が存在しない状態では酸化反応は進行しなかった。以上をガスクロマトグラフィー(GC)にて確認した。よってこの酸化反応の基質であるジシランには少なくとも一つケイ素上にフェニル基が必要であることがわかった。またこの酸化反応は脱酸素状態や酸素飽和状態でも進行し、八面体超分子 **3a** を用いた場合、その収率(GC にて定量)は脱酸素状態で 90%、酸素飽和状態で 93%と酸化物の収率は僅か 3%しか変化しなかった(表 3-2)。しかし溶媒である DMSO-CHCl₃ を脱水した無水条件下で反応を行うと酸化反応は全く進行しなかった。このことから酸化反応の酸素源は系

中に存在した水であると判断した。そして反応基質にケイ素と同じ高周期 14 族元素であるゲルマニウム化合物(1,1,2,2,2-ペンタメチル-1-フェニルジゲルマン、1,1,2,2-テトラメチル-1,2-ジフェニルジゲルマン)を用いた場合、酸化反応は起きなかった(GC で確認)。

表 3-2. 超分子を用いた酸化反応

化合物	条件	生成物の収率	
PhMe ₂ Si-SiMe ₂ Ph 50 μmol	室温 1 h, 八面体型超分子 3a 3.1 μmol	PhMe ₂ SiOSiMe ₂ Ph	90%
PhMe ₂ Si-SiMe ₂ Ph 50 μmol	室温 1h, 酸素雰囲気下, 八面体型超分子 3a 3.1 μmol	PhMe ₂ SiOSiMe ₂ Ph	93%
PhMe ₂ Si-SiMe ₃ 50 μmol	室温 1 h, 八面体型超分子 3a 3.1 μmol	PhMe ₂ SiOSiMe ₃	50%
		PhMe ₂ SiOSiMe ₂ Ph	27%
		Me ₃ SiOSiMe ₃	23%
PhMe ₂ Si-SiMe ₂ Ph 50 μmol	室温 24 h, 六面体型超分子 1a 2.1 μmol	PhMe ₂ SiOSiMe ₂ Ph	90%

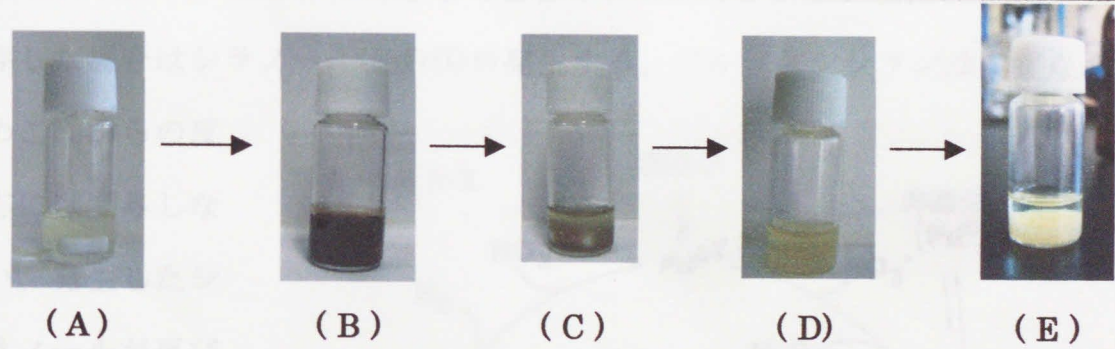
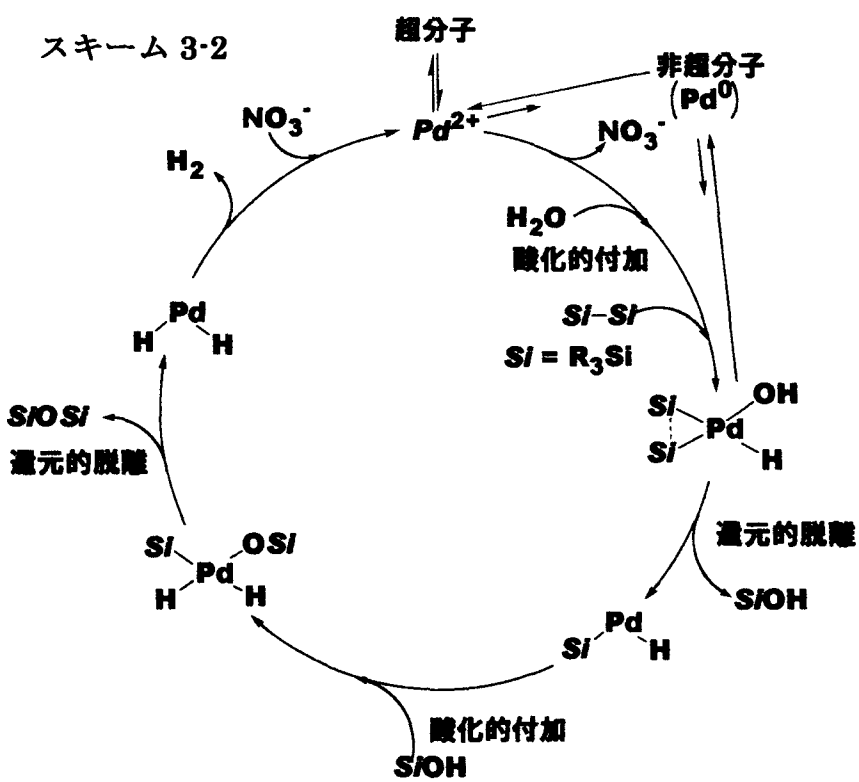


図 3-2. 超分子を用いた酸化反応の時間変化の様子

この八面体型超分子を用いたジシランの酸化反応の様子を示した(図 3-2)。超分子とジシランを混合(A)、30 分ほど攪拌すると黒色懸濁へと変化(B)このとき気体の発生を観測、さらに 1 時間ほど攪拌を続けると黒色沈殿と白色沈殿の懸濁溶液(C)、またさらに 1 時間ほど攪拌を続けると白色沈殿と黄色溶液(D)、最終的に白色沈殿とほぼ無色透明溶液(E)となった。(B)で発生した黒色沈殿は粉末 X 線回折によりパラジウムブラックであると同定した。

(E)で生じた白色沈殿は IR スペクトルより、ほぼものの八面体型超分子に再生していることもわかった。そして DMSO : EtOH = 1 : 2 の混合溶媒で同様の反応を 1,1,2,2,2-ペンタメチル-1-フェニルジシランを用いて行くと対応するアルコキシシランであるトリメチルエトキシシランが 24%、ジメチルフェニルエトキシシランが 41%と、これまでの反応でも観測されたヘキサメチルジシロキサンが 6.4%、1,1,3,3,3-ヘプタメチル-1-フェニルジシロキサンが 16%、ヘキサメチルジシロキサンが 8.1%の収率で得られた(GC)。以上よりこの触媒サイクルを次のように考えた(スキーム 3-2)。超分子より遊離した(en)Pd(NO₃)₂ (en = エチレンジアミン)の二価のパラジウムにアルコールや溶媒中の水が付加し、それと同時にジシランが配位する。還元的脱離により、アルコールが共存した場合はアルコキシシラン(SiOR)、水が共存した場合はシラノール(SiOH)が発生する。アルコキシシランは安定なためこれからの反

応には関与しない。発生したシラノールが再び酸化的付加し、還元的脱離によりシロキサン(SiOSi)を生成、パラジウム上の水素が脱離する機構である。また、この反応過



程でパラジウムブラックが析出し再び消失することから二価のパラジウムと 0 価のパラジウムブラックは平衡状態にあると考えた。

実験項

ガスクロマトグラフィーは Shimadzu GC-14A、UA5 30m のキャピラリーカラムを用いた。CSI-MS スペクトル測定には JOEL JMS-T100CS を用いた。 ^1H NMR スペクトル、 ^{13}C NMR スペクトル、 ^{29}Si NMR スペクトルは Varian INOVA-400、または JEOL JNM-AL300 で測定した。X 線結晶構造解析には MAC Science DIP2030 を用いた。NMR の測定に用いた重溶媒は、重クロロホルム、重ジメチルスルホキシド(以下 $\text{DMSO}-d_6$ と略した)は Aldrich 製を精製せずに用いた。重水は ISOTEC 製を精製せずに用いた。内部標準に用いたテトラメチルシランは東京化成工業株式会社製の NMR 用を精製せずに用いた。

八面体型超分子 **3a** の包接能

配位子 **4a** 2.8 mg(7.6 μmol) とパラジウム錯体 $(\text{en})\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 5.7 mg(19.6 μmol) を試験管中で混合し $\text{DMSO}-d_6$ 0.4 ml に溶かした後、 D_2O 0.2 ml 加え ^1H NMR にて八面体超分子 **3a** の生成を確認した。そこにテトラメチルアンモニウム *p*-トルエンスルホン酸 1.7 mg (7.0 μmol) を加え、 ^1H NMR を測定した。

^1H NMR (δ , $\text{DMSO}-d_6 : \text{D}_2\text{O} = 1 : 2$) 0.46, 2.05, 2.81, 3.00, 6.95, 7.36, 7.52, 9.50, 10.30.

テトラメチルアンモニウム *p*-トルエンスルホン酸のみ: ^1H NMR (δ , $\text{DMSO}-d_6 : \text{D}_2\text{O} = 1 : 2$) 2.24 (s, 3H), 3.00 (s, 12H), 7.20 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.50 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H).

プリズム型超分子 **5** の包接能

配位子 **6** 6.6 mg (12.5 μmol) とパラジウム錯体(en)Pd(NO₃)₂ 8.0 mg (27.5 μmol) 試験管中で混合し DMSO-*d*₆ 0.2 ml に溶かした後、CDCl₃ 0.4 ml を加え ¹H NMR にてプリズム型超分子 **5** の生成を確認した。そこにテトラメチルアンモニウム *p*-トルエンスルホン酸 3.4 mg (14 μmol) を加え、¹H NMR を測定した。

八面体型超分子 **3a** を用いた酸化反応

1) 磁気攪拌子を備えたスクリー管に八面体型超分子 **3a** 12 μg (3.1 μmol) とドコサン 3.6 μg (12 μmol) を入れ、DMSO 0.4 ml、CHCl₃ 0.8 ml に溶かした後 1,1,2,2-テトラメチル-1,2-ジフェニルジシラン 14 μg (50 μmol) を加えた。室温で攪拌すると、1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジフェニルジシロキサンが 90% のガスクロマトグラフィー収率で生成した。

2) 磁気攪拌子を備えたスクリー管に八面体型超分子 **3a** 12 μg (3.2 μmol) とドコサンを 3.0 μg (10 μmol) 入れ、DMSO 0.4 ml、CHCl₃ 0.8 ml に溶かした後 1,1,2,2,2-ペンタメチル-1-フェニルジシラン 10 μg (50 μmol) を加えた。室温で攪拌すると、ヘキサメチルジシロキサンが 23%、1,1,3,3,3-ペンタメチル-1-フェニルジシロキサンが 50%、1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジフェニルジシロキサンが 27% のガスクロマトグラフィー収率で生成した。

3) スクリー管の蓋に二つ穴をあけ、一つは酸素ボンベとつないだキャニュラーをさし、もう一つはバブラーにつないだ。加工したスクリー管に磁気攪拌子を備え、八面体型超分子 **3a** 11 μg (3.0 μmol) とドコサンを 3.3 μg (11 μmol) 入れ、DMSO 0.4 ml、CHCl₃ 0.8 ml に溶かした後 1,1,2,2-テ

トラメチル・1,2-ジフェニルジシラン 14 μ g(50 μ mol) を加えた。酸素雰囲気下 1 時間攪拌すると、1,1,3,3-テトラメチル・1,3-ジフェニルジシロキサンが 93%のガスクロマトグラフィー収率で生成した。

4) 磁気攪拌子を備えたシュレンク管に八面体型超分子 **3a** 11 μ g(3.0 μ mol)とドコサンを 3.3 μ g(11 μ mol)入れ、DMSO 0.4 ml、CHCl₃ 0.8 ml に溶かし凍結脱気した、その後 1,1,2,2-テトラメチル・1,2-ジフェニルジシラン 14 μ g(50 μ mol) を加えた。1 時間攪拌すると、1,1,3,3-テトラメチル・1,3-ジフェニルジシロキサンが 90%のガスクロマトグラフィー収率で生成した。

5) 磁気攪拌子を備えた乾燥したスクリュウ管に八面体型超分子 **3a** 16 μ g(4.3 μ mol)とドコサンを 4.3 μ g(14 μ mol)入れ、乾燥 DMSO 0.4 ml、CHCl₃ 0.8 ml に溶かした後 1,1,2,2-テトラメチル・1,2-ジフェニルジシラン 10 μ g(48 μ mol) を加えた。一週間室温で攪拌させたが、原料のみで変化していないのをガスクロマトグラフィー確認した。

6) 磁気攪拌子を備えたスクリュウ管に八面体型超分子 **3a** 12 μ g(3.2 μ mol)とドコサンを 3.0 μ g(10 μ mol)入れ、DMSO 0.4 ml、CHCl₃ 0.8 ml に溶かした後 1,1,2,2,2-ペンタメチル・1-フェニルジゲルマン 15 mg(50 μ mol) を加えた。一週間室温で攪拌させたが、原料のみで変化していないのをガスクロマトグラフィー確認した。

7) 磁気攪拌子を備えたスクリュウ管に八面体型超分子 **3a** 12 μ g(3.2 μ mol)とドコサンを 3.0 μ g(10 μ mol)入れ、DMSO 0.4 ml、CHCl₃ 0.8 ml に溶かした後 1,1,2,2-テトラメチル・1,2-フェニルジゲルマン 18 mg(50 μ mol) を加えた。一週間室温で攪拌させたが、原料のみで変化していないのをガスクロマトグラフィー確認した。

六面体超分子 **1a** を用いた酸化反応

磁気攪拌子を備えたスクリー管に六面体型超分子 **1a** 5.0 μg (2.1 μmol) とドコサンを 4.1 μg (13 μmol) 入れ、DMSO 1.2 ml、 CHCl_3 0.4 ml に溶かした後 1,1,2,2-テトラメチル-1,2-ジフェニルジシラン 15 μg (54 μmol) を加えた。室温で 24 時間攪拌すると、1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジフェニルジシロキサンが 90% のガスクロマトグラフィー収率で生成した。

八面体超分子 **3a** を用いたエトキシシランの合成

磁気攪拌子を備えたスクリー管に八面体型超分子 **3a** 15 μg (3.9 μmol) とドコサンを 3.9 μg (13 μmol) 入れ、DMSO 0.4 ml、エタノール 0.8 ml に溶かした後 1,1,2,2,2-ペンタメチル-1-フェニルジシラン 13 μg (60 μmol) を加えた。室温で攪拌すると、トリメチルエトキシシラン 24%、ジメチルフェニルエトキシシラン 41%、ヘキサメチルジシロキサン 6.4%、1,1,3,3,3-ペンタメチル-1-フェニルジシロキサン 16%、ヘキサメチルジシロキサン 8.1% のガスクロマトグラフィー収率で生成した。原料である 1,1,2,2,2-ペンタメチル-1-フェニルジシランは 4.8% 残留した。

酸化反応の際に析出した黒い固体の分析

酸化反応の際に析出する黒い固体の分析を行った。黒い固体を桐山ロータでろ過後、減圧乾燥した試料を粉末 X 線回折装置にて測定した。

粉末 X 線: (2θ); (61.340), (71.220), (112.60) 強度順

Pd の文献値 ¹³⁾: (2θ) 61.296, 72.110, 112.6861, 54.853 強度順

参考文献

- 1) M. Fujita, J. Yazaki, and K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 5645(1990).
- 2) F. Ibukuro, T. Kusukawa, and M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 8561(1998).
- 3) M. Aoyagi, K. Biradha, and M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 7457(1999).
- 4) K. Kasai, M. Aoyagi, and M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 2140(2000).
- 5) S.-Y. Yu, T. Kusukawa, K. Biradha, and M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 2665(2000).
- 6) M. Yoshizawa, Y. Takeyama, T. Okano, and M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 3243(2003).
- 7) M. Yoshizawa, S. Miyagi, M. Kawano, K. Ishiguro, and M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 9172(2004).
- 8) M. Yoshizawa, T. Kusukawa, M. Fujita, and K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 6311(2000).
- 9) M. Yoshizawa, T. Kusukawa, M. Fujita, S. Sakamoto, and K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 10454(2001).
- 1 0) M. Yoshizawa, K. Kumazawa, and M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 13456(2005).
- 1 1) A. P. de Silva and S. A. de Silva, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**,1709.
- 1 2) I. A. Banerjee, L. Yu, and H. Matsui, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**,

9542(2003).

1 3) POWDER DIFFRACTION FILE, SET46 INORDANIC and
ORGANIC DATA BOOK, 423, 46-1043

謝辞

本研究を行うにあたり、適切な御指導と様々な実験上の便宜を図って下さりました持田邦夫教授に心より感謝致します。

本研究を進める上で常に有益なご指導、助言を頂きました南条真佐人助手に厚く感謝致します。

本研究において、相談にのって頂いた碓井洋子博士に厚く感謝致します。
化合物の構造決定で大変お世話になりました吉良満夫教授、岩本武明助教授に厚く感謝致します

学部、修士と三年間に渡り、研究に協力してくれた伊藤香南子さんに深く感謝致します。一年間、共に実験に協力してくれた太田誠吾君、矢野景子さんに感謝致します。

研究に対する活発な意見交換のみならず、明るく楽しい研究生活を共に過ごしてくれた研究室の仲間感謝致します。

最後に精神的、経済的にも支えてくれた両親、姉に感謝致します。

三浦淑行